1 ИЮНЯ 1934 1 IUIN

# ДОКЛАДЫ
## АКАДЕМИИ НАУК СССР

# COMPTES RENDUS
## DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE L'URSS

ТОМ II—VOLUME II

№ 7

IMPERIAL MYCOLOGICAL INSTITUTE 20 JUN 1938

стр.

*МАТЕМАТИКА*

Б. Гостинский. Об одном функциональном уравнении, рассмотренном Чэпменом и Колмогоровым . . . 393

Р. О. Кузьмин. О корнях функции Римана $\zeta(s)$ . . . . . 398

Н. С. Кошляков, член-корреспондент Академии Наук. О выражении через определенные интегралы квадрата римановой функции $\Xi(t)$ . . . . 401

*ФИЗИКА*

В. Л. Левшин. О связи спектров абсорбции и люминисценции в концентрированных растворах красителей . . . . . 405

Р. И. Янус и В. И. Дрожжина. Состояние атома церия в металлической решотке . . . . . 411

*ХИМИЯ*

М. М. Кацнельсон и И. Л. Кнунянц. β-хинолилазо-$\alpha\alpha_1$-диаминопиридин и его производные . . . . . 415

стр.

*MATHÉMATIQUES*

B. Hostinský. Sur une équation fonctionnelle considérée par Chapman et par Kolmogoroff . . . . . 395

R. Kuzmin. Sur les zéro de la fonction $\zeta(s)$ de Riemann . . . . . 400

N. Košliakov (N. Koshliakov), Corresponding Member of the Academy. Some Integral Representations of the Square of Riemann's Function $\Xi(t)$ 404

*PHYSIQUE*

V. Levšin. Sur les rapports entre les spectres d'absorption et de luminescence dans des solutions concentrées de matières colorantes . . . 408

R. Jaanus and V. Drožžina. The State of Cerium Atom inside the Metallic Lattice . . . . . 413

*CHIMIE*

M. Katznelson and I. Knunjanc. β-Quinolylazo-$\alpha\alpha_1$-Diaminopyridine and its Derivatives . . . . . 416

(См. на обороте)

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
ЛЕНИНГРАД—LENINGRAD

(Продолжение)

стр.

**В. С. Садиков и Д. П. Малюга.** Автоклавное расщепление кровяного альбумина 2% фосфорной кислотой . . . . . 418

*ГЕОХИМИЯ*

**П. И. Лебедев.** К геохимии марганца в Западной Сибири . . . . . 422

*ГЕОЛОГИЯ*

**В. П. Колесников.** О сарматской фауне Болгарии . . . . . 428

*ЗООЛОГИЯ*

**А. Ф. Губин.** Закономерности распределения пчеловодства по СССР и климат . . . . . 431

**Г. У. Линдберг.** Описание нового рода и вида *Gobiodonella Macrops* (*Gobiidae*, *Pisces*) из Мисаки, Япония . . 436

pag.

**V. Sadikov (Ssadikow) and D. Maliuga.** Autoclave Splitting of Blood Albumin with 2% Phosphoric Acid . . . . 420

*GÉOCHIMIE*

**P. Lebedev.** On the Geochemistry of Manganese in West Siberia . . . . . 425

*GÉOLOGIE*

**V. Kolesnikov.** Über die sarmatische Fauna Bulgariens . . . . . 430

*ZOOLOGIE*

**A. Gubin.** The Distribution of Bee-Keeping in the USSR as related to Climate . . . . . 434

**G. Lindberg.** Description of a New Genus and Species *Gobiodonella Macrops* (*Gobiidae*, *Pisces*) from Misaki, Japan . . . . . 440

Доклады Академии Наук СССР 1934
Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de l'URSS

*МАТЕМАТИКА*

Б. ГОСТИНСКИЙ

# ОБ ОДНОМ ФУНКЦИОНАЛЬНОМ УРАВНЕНИИ, РАССМОТРЕННОМ ЧЭПМЕНОМ И КОЛМОГОРОВЫМ

(*Представлено академиком С. Н. Бернштейном 25 IV 1934*)

**1.** Зададимся отысканием решения функционального уравнения *

$$\Phi(x, y, s, t) = \int_a^b \Phi(x, z, s, u)\,\Phi(z, y, u, t)\,dz, \quad s < u < t \qquad [1]$$

при дополнительных условиях

$$\Phi(x, y, s, t) > 0, \int_a^b \Phi(x, y, s, t) = 1. \qquad [1a]$$

Эта задача допускает для $a = -\infty$, $b = +\infty$ частное решение:

$$j(x, y, s, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi D(t-s)}}\, e^{-\frac{(x-y)^2}{4D(t-s)}}. \qquad [2]$$

Введем „моменты" $m_k$:

$$m_k = \int_{-\infty}^{+\infty} |y - x|^k j(x, y, s, t)\,dy$$

и вычислим $m_2$ и $m_3$. Находим по известным формулам (все время при условии $s < t$):

$$\lim_{t=s} \frac{m_2}{t-s} = 2D, \quad \lim_{t=s} \frac{m_3}{(t-s)^{\frac{3}{2}}} = \frac{8}{\pi}, \qquad [2a]$$

откуда получается:

$$\lim_{t=s} \frac{m_3}{m_2} = 0. \qquad [2b]$$

Функция $j$ удовлетворяет уравнению:

$$\frac{\partial j}{\partial t} = D\frac{\partial^2 j}{\partial y^2}.$$

В своих исследованиях уравнения [1] Колмогоров (2) показал, что если функция удовлетворяет условиям [1], [1a] и [2b] (и еще другим условиям, относительно непрерывности и существования производной) при $a = -\infty$, $b = +\infty$, то она удовлетворяет также уравнению с частными производными, однородному, параболического типа в отношении переменных $y$ и $t$ и что, одновременно, она удовлетворяет в отношении переменных $x$ и $s$ алъюнгированному уравнению. Вопрос этот рассматривался также С. Н. Бернштейном (3).

В последующем я собираюсь показать, что имеются функции, дающие разрешение задачи [1], [1a] и в тоже время удовлетворяющие уравнению в частных производных эллиптического типа; предел отношения $m_3 : m_2$ при этом является конечным.

* Это уравнение встретилось Чэпмену в его работах по диффузии (1).

2. Пусть Г будет окружность с центром $O$ и радиусом $r_1$.

Положение точки $M$ на Г будет определено полярным углом $\varphi_1$ между $OM$ и осью $OX$. Другая точка $A$, находящаяся внутри Г, также будет определена своими полярными координатами $\varphi_0$ и $r_0$.

Гармоническая функция $u(A)$ от точки $A$, удовлетворяющая уравнению $\Delta u = 0$ повсюду внутри Г и принимающая на Г заданные значения $u(M)$, определяется известной (4) формулой:

$$u(A) = \int_0^{2\pi} f(A, M)\, u(M)\, d\varphi_1, \qquad \text{где}$$

$$f(A, M) = f(\varphi_0, \varphi_1, r_0, r_1) = \frac{\partial G(A, M)}{\partial n_M} \cdot \frac{ds}{d\varphi_1} = \frac{r_1^2 - r_0^2}{2\pi\,[r_0^2 + r_1^2 - 2 r_0 r_1 \cos(\varphi_1 - \varphi_0)]}. \quad [3]$$

Здесь $G(A, B)$ означает функцию Грина, т. е. гармоническую функцию точки $B$ внутри Г, равную нулю, когда $B$ находится на Г и становящуюся бесконечной как $\frac{1}{2\pi}\log\frac{1}{r}$, если расстояние $r = \overline{AB}$ становится бесконечно малым; $s$ — дуга, отсчитанная по Г, причем $ds = r_1\, d\varphi_1$.

Построим теперь две концентрические окружности $\Gamma_1$ и $\Gamma_2$ с радиусами $r_1$ и $r_2 (r_1 < r_2)$; положение точки $M_1$ на $\Gamma_1$ будет определяться углом $\varphi_1$, а положение точки $M_2$ на $\Gamma_2$ углом $\varphi_2$. Значение $u(A) = u(\varphi_0, r_0)$ гармонической функции, принимающей на $\Gamma_2$ заданные значения $u(\varphi_2, r_2)$, может вычисляться двояким образом, предполагая, что точка $(\varphi_0, r_0)$ находится внутри $\Gamma_1$. Можно, с одной стороны, прямо применить вышеуказанную формулу, дающую

$$u(\varphi_0, r_0) = \int_0^{2\pi} f(\varphi_0, \varphi_2, r_0, r_2)\, u(\varphi_2, r_2)\, d\varphi_2;$$

с другой стороны, можно по этой формуле сперва вычислить значения, принимаемые той же гармонической функцией на $\Gamma_1$, и затем вычесть величину $u(\varphi_0, r_0)$, что дает:

$$u(\varphi_0, r_0) = \int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi} f(\varphi_0, \varphi_1, r_0, r_1) f(\varphi_1, \varphi_2, r_1, r_2)\, u(\varphi_2, r_2)\, d\varphi_1\, d\varphi_2.$$

Сопоставим эти две формулы; так как непрерывная функция $u(\varphi_2, r_2)$ является произвольной, нужно, чтобы было:

$$f(\varphi_0, \varphi_2, r_0, r_2) = \int_0^{2\pi} f(\varphi_0, \varphi_1, r_0, r_1) f(\varphi_1, \varphi_2, r_1, r_2)\, d\varphi_1;$$

это показывает, что $f$ удовлетворяет уравнению [1] для $a = 0$, $b = 2\pi$. На основании известных свойств функции Грина, $f$ удовлетворяет также и условиям [1a]. Можно проверить этот результат, подставляя [3] на место $f$.

3. Заметим, что к тому же уравнению [1] можно придти, рассматривая, вместо концентрических окружностей, семейство, образуемое замкнутыми и выпуклыми кривыми, обертывающими некую заданную точку $O$. Достаточно предположить, что каждая кривая определяется значением некоторого параметра $r$, что $\varphi$ будет угол, составляемый касательной с осью $OX$ и что через данную точку $M$ проходит всего лишь одна кривая системы. Нормальная производная в точке $M$ функции Грина, относящаяся к проходящему через $M$ контуру, является функцией двух точек и удовлетворяет уравнению [1].

4. Вернемся к случаю концентрических окружностей и вычислим величины $m_2$ и $m_3$ для функции [3]. Периодичность $f(\varphi_0, \varphi_1, r_0, r_1)$ по отношению к $\varphi_0$ и $\varphi_1$ наводит на мысль ввести в формулу, дающую $m_k$, $|\sin(\varphi_1 - \varphi_0)|^k$ вместо $|y-x|^k$. Таким образом, получаем для функции $f$:

$$m_k = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} |\sin(\varphi_1 - \varphi_0)|^k \frac{r_1^2 - r_0^2}{r_1^2 + r_0^2 - 2r_0 r_1 \cos(\varphi_1 - \varphi_0)} d\varphi_1,$$

а это дает (все время при $r_0 < r_1$):

$$\lim_{r_1=r_0} \frac{m_2}{r_1 - r_0} = \frac{1}{r_0}, \quad \lim_{r_1=r_0} \frac{m_3}{r_1 - r_0} = \frac{1}{2\pi r_0} \int_0^{2\pi} \frac{|\sin(\varphi_1 - \varphi_0)|^3}{1 - \cos(\varphi_1 - \varphi_0)} d\varphi_1.$$

Из этих формул вытекает, что $\lim_{r_1=r_0} \frac{m_3}{m_2}$ есть конечная величина, отличная от 0; это является результатом, явственно отличающимся от [2a] и [2b].

5. Функция $f$ обладает свойством:

$$f(\varphi_1, \varphi_0, r_1, r_0) = -f(\varphi_0, \varphi_1, r_0, r_1), \qquad [4]$$

как показывает формула [3]. Она является, согласно определению функции Грина, гармонической функцией точки $(\varphi_0, r_0)$. Из [4] следует, что она также является еще и гармонической функцией точки $(\varphi_1, r_1)$.

Можно полагать, что это свойство принадлежит не только окружностям и что окажутся более общие функции двух точек, удовлетворяющие уравнению [1] и в то же время уравнениям с частными производными эллиптического типа.

Университет Брно
(Чехословакия).

Поступило
25 IV 1934.

---

*MATHÉMATIQUES*

## SUR UNE ÉQUATION FONCTIONNELLE CONSIDÉRÉE PAR CHAPMAN ET PAR KOLMOGOROFF

Par B. HOSTINSKÝ

(*Présenté par S. Bernstein, de l'Académie, le 25. IV. 1934*)

1. Proposons nous de trouver une solution de l'équation fonctionnelle*

$$\Phi(x, y, s, t) = \int_a^b \Phi(x, z, s, u)\, \Phi(z, y, u, t)\, dz, \quad s < u < t \qquad [1]$$

avec les conditions supplémentaires

$$\Phi(x, y, s, t) > 0, \quad \int_a^b \Phi(x, y, s, t)\, dy = 1. \qquad [1a]$$

Ce problème admet pour $a = -\infty$, $b = +\infty$ la solution particulière

$$j(x, y, s, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi D(t-s)}} e^{-\frac{(x-y)^2}{4D(t-s)}}. \qquad [2]$$

* Cette équation a été rencontrée par Chapman dans ses études sur la diffusion (1).

Introduisons les „moments“ $m_k$:

$$m_k = \int_{-\infty}^{+\infty} |y-x|^k j(x, y, s, t)\, dy$$

et calculons $m_2$ et $m_3$. On trouve, d'après des formules connues (toujours pour $s<t$),

$$\lim_{t=s} \frac{m_2}{t-s} = 2D, \quad \lim_{t=s} \frac{m_3}{(t-s)^{\frac{3}{2}}} = \frac{8}{\pi}, \qquad [2a]$$

d'où résulte

$$\lim_{t=s} \frac{m_3}{m_2} = 0. \qquad [2b]$$

La fonction $j$ satisfait à l'équation

$$\frac{\partial j}{\partial t} = D \frac{\partial^2 j}{\partial y^2}.$$

Dans ses recherches sur l'équation [1] Kolmogoroff (2) a montré que si une fonction satisfait aux conditions [1], [1a] et [2b] (et encore à d'autres conditions relatives à la continuité et à la dérivabilité) pour $a=-\infty$, $b=+\infty$, elle satisfait à une équation aux dérivées partielles homogène du type parabolique par rapport aux variables $y$ et $t$; et qu'elle satisfait par rapport aux variables $x$ et $s$ en même temps à l'équation adjointe. La question a été examinée aussi par S. Bernstein (3).

Dans ce qui suit je me propose de montrer qu'il y a des fonctions qui donnent une solution du problème [1], [1a] et qui satisfont en même temps à une équation aux dérivées partielles du type elliptique; la limite du rapport $m_3 : m_2$ est alors finie.

2. Soit $\Gamma$ une circonférence à centre $O$ et de rayon $r_1$. La position d'un point $M$ sur $\Gamma$ sera déterminée par l'angle polaire $\varphi$, que fait $OM$ avec l'axe $OX$. Un autre point $A$ situé à l'intérieur de $\Gamma$ sera de même déterminé par ses coordonnées polaires $\varphi_0$ et $r_0$. La fonction harmonique $u(A)$ du point $A$ qui satisfait à l'équation $\Delta u = 0$ partout à l'intérieur de $\Gamma$ et prend sur $\Gamma$ des valeurs données $u(M)$ est déterminée par la formule connue (4):

$$u(A) = \int_0^{2\pi} f(A, M)\, u(M)\, d\varphi_1, \qquad \text{où}$$

$$f(A, M) = f(\varphi_0, \varphi_1, r_0, r_1) = \frac{\partial G(A, M)}{\partial n_M} \cdot \frac{ds}{d\varphi_1} = \frac{r_1^2 - r_0^2}{2\pi [r_0^2 + r_1^2 - 2 r_0 r_1 \cos(\varphi_1 - \varphi_0)]}. \qquad [3]$$

Ici $G(A, B)$ désigne la fonction de Green c'est-à-dire la fonction harmonique du point $B$ à l'intérieur de $\Gamma$ qui est égale à zéro quand $B$ vient sur $\Gamma$ et qui devient infinie comme $\frac{1}{2\pi} \log \frac{1}{r}$, si la distance $r = AB$ devient infiniment petite; $s$ est l'arc compté sur $\Gamma$ et on a $ds = r_1 d\varphi_1$.

Construisons maintenant deux circonférences $\Gamma_1$ et $\Gamma_2$ concentriques de rayons $r_1$ et $r_2$ ($r_1 < r_2$); la position d'un point $M_1$ sur $\Gamma_1$ sera déterminée par l'angle $\varphi_1$ et celle d'un point $M_2$ sur $\Gamma_2$ par l'angle $\varphi_2$. La valeur $u(A) = u(\varphi_0, r_0)$ de la fonction harmonique qui prend sur $\Gamma_2$ des valeurs données $u(\varphi_2, r_2)$ peut être calculée de deux manières différentes, en supposant que le point $(\varphi_0, r_0)$ se trouve à l'intérieur de $\Gamma_1$. On peut d'une part appliquer directement la formule écrite plus haut qui donne

$$u(\varphi_0, r_0) = \int_0^{2\pi} f(\varphi_0, \varphi_2, r_0, r_2)\, u(\varphi_2, r_2)\, d\varphi_2;$$

d'autre part on peut appliquer cette formule d'abord pour calculer les valeurs que prend la même fonction harmonique sur $\Gamma$ et en déduire ensuite la valeur de $u(\varphi_0, r_0)$, ce qui donne

$$u(\varphi_0, r_0) = \int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi} f(\varphi_0, \varphi_1, r_0, r_1) f(\varphi_1, \varphi_2, r_1, r_2) u(\varphi_2, r_2)\, d\varphi_1\, d\varphi_2.$$

Rapprochons ces deux formules; la fonction continue $u(\varphi_2, r_2)$ étant arbitraire, il faut que $f(\varphi_0, \varphi_2, r_0, r_2) = \int_0^{2\pi} f(\varphi_0, \varphi_1, r_0, r_1) f(\varphi_1, \varphi_2, r_1, r_2)\, d\varphi_1$, ce qui démontre que $f$ satisfait à l'équation [1] pour $a = 0$, $b = 2\pi$ et on trouve, d'après les propriétés connues de la fonction de Green, que $f$ satisfait aussi aux conditions [1a]. On pourra vérifier ce résultat en substituant l'expression [3] à la place de $f$.

3. Remarquons que l'on arrive à la même équation [1] en considérant, au lieu des circonférences concentriques, une famille formée par des courbes fermées et convexes qui enveloppent un point donné $O$. Il suffit de supposer que chaque courbe soit déterminée par la valeur d'un certain paramètre $r$, que $\varphi$ soit l'angle fait par la tangente avec l'axe $OX$ et qu'il ne passe qu'une seule courbe du systeme par un point donné $M$. La dérivée normale en $M$ de la fonction de Green relative au contour passant par $M$ est une fonction de deux points et elle satisfait à [1].

4. Reprenons le cas des circonférences concentriques et calculons les quantités $m_2$ et $m_3$ pour la fonction [3]. La périodicité de $f(\varphi_0, \varphi_1, r_0, r_1)$ par rapport à $\varphi_0$ et $\varphi_1$ suggère d'introduire, dans la formule qui donne $m_k$, $|\sin(\varphi_1 - \varphi_0)|^k$ à la place de $|y - x|^k$. Nous aurons ainsi, pour la fonction $f$:

$$m_k = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} |\sin(\varphi_1 - \varphi_0)|^k \frac{r_1^2 - r_0^2}{r_1^2 + r_0^2 - 2r_0 r_1 \cos(\varphi_1 - \varphi_0)}\, d\varphi_1, \text{ ce qui donne (pour } r_0 < r_1):$$

$$\lim_{r_1 = r_0} \frac{m_2}{r_0 - r_0} = \frac{1}{r_0}, \quad \lim_{r_1 = r_0} \frac{m_3}{r_1 - r_0} = \frac{1}{2\pi r_0}\int_0^{2\pi} \frac{|\sin(\varphi_1 - \varphi_0)|^3}{1 - \cos(\varphi_1 - \varphi_0)}\, d\varphi_1.$$

Il résulte de ces formules que $\lim_{r_1 = r_0} \frac{m_3}{m_2}$ est une quantité finie différente de zéro; ce qui est un résultat nettement distinct de [2a] et de [2b].

5. La fonction $f$ a la propriété $f(\varphi_1, \varphi_0, r_1, r_0) = -f(\varphi_0, \varphi_1, r_0, r_1)$, [4] comme le montre la formule [3]. Elle est, suivant la définition de la fonction de Green, une fonction harmonique du point $(\varphi_0, r_0)$. Par conséquent, [4] montre qu'elle est encore une fonction harmonique du point $(\varphi_1, r_1)$.

Il semble que cette propriété n'est pas particulière aux circonférences; il y aura peut-être des fonctions plus générales de deux points qui satisfont à [1] et en même temps à des équations aux dérivées partielles du type elliptique.

Université de Brno
(Tchécoslovaquie).

Manuscrit reçu
le 25. IV. 1934.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITTÉRATURE CITÉE

[1] S. Chapman. Proceedings of the Royal Society (A), vol. 119, p. 34, London, 1928. [2] S. Kolmogoroff. Mathematische Annalen, Bd. 104, S. 415 (1931); Bd. 108, S. 149 (1933). [3] S. Bernstein. Sur les liaisons entre les quantités aléatoires. Verhandlungen des internationalen Mathematiker-Kongresses in Zürich, 1932, Bd. I, S. 299—301. [4] Picard. Traité d'Analyse. 2-e édition, t. II, p. 16.

# О КОРНЯХ ФУНКЦИИ РИМАНА $\zeta(s)$

Р. О. КУЗЬМИН

(*Представлено академиком С. Н. Бернштейном 11 V 1934*)

В 1932 г. появилась статья К. Зигеля (1), в которой он дает восстановленное им по черновикам Римана доказательство двух формул, открытых, но не опубликованных Риманом. Важнейшая из них имеет вид:

$$\rho(s)=\pi^{-\frac{s}{2}}\Gamma\left(\frac{s}{2}\right)\zeta(s)=\pi^{-\frac{s}{2}}\Gamma\left(\frac{s}{2}\right)\int\limits_{0\swarrow 1}\frac{x^{-s}e^{\pi ix^2}}{e^{\pi ix}-e^{-\pi ix}}\,dx+ \tag{1}$$
$$+\pi^{-\frac{1-s}{2}}\Gamma\left(\frac{1-s}{2}\right)\int\limits_{0\nwarrow 1}\frac{x^{s-1}e^{-\pi ix^2}}{e^{\pi ix}-e^{-\pi ix}}\,dx.$$

При этом интегрирование совершается по прямым, пересекающим вещественную ось на отрезке (0,1) под углами $\frac{\pi}{4}$ и $-\frac{\pi}{4}$ соответственно. Пользуясь этой формулой, К. Зигель доказал неравенство:

$$N(T)>\frac{3}{8\pi}e^{-\frac{3}{2}}T+o(T).$$

Здесь $N(T)$ число корней $\zeta(s)$ на отрезке прямой: $s=\frac{1}{2}+ti$; $0<t<T$. В данной заметке я даю небольшое видоизменение вывода К. Зигеля, приводящее к более точному неравенству:

$$N(T)>\frac{3}{2\pi}e^{-\frac{3}{2}}T+o(T). \tag{2}$$

Исходным пунктом служит замечание, что [1] при $s=\frac{1}{2}+ti$ пишется:

$$\rho(s)=2Re\,\pi^{-\frac{s}{2}}\Gamma\left(\frac{s}{2}\right)f(s). \tag{3}$$

Здесь $Re$ означает вещественную часть, а $f(s)$ соответствующий интеграл. Из [3] следует неравенство:

$$N(T)>\frac{1}{\pi}\left|\Delta\arg\pi^{-\frac{s}{2}}\Gamma\left(\frac{s}{2}\right)f(s)\right|-1. \tag{4}$$

При этом переменная $s$ должна пробегать указанный отрезок прямой, а изменение аргумента $f(s)$ при переходе через отрезок $f(s)$, лежащий на отрезке, считается равным кратности корня, умноженной на $\pi$.

С помощью формулы Стирлинга получается:

$$\frac{1}{\pi}\Delta\arg\pi^{-\frac{s}{2}}\Gamma\left(\frac{s}{2}\right)=\frac{T}{2\pi}\log\frac{T}{2\pi}-\frac{T}{2\pi}+O(1). \tag{5}$$

Кроме того при движении точки $s$ по прямоугольнику $ABCD$ с вершинами в точках: $s=\frac{1}{2}, 2, 2+Ti, \frac{1}{2}+Ti$ величина $\frac{1}{\pi}\Delta\arg f(s)$ равна

$2N_1(T)$, где $N_1(T)$ — число корней $f(s)$ внутри $ABCD$. Для изучения $f(s)$ может служить равенство:

$$f(s)=\sum_{n\leq m} n^{-s}+\int_{m\swarrow m+1}\frac{x^{-s}e^{\pi ix^2}}{e^{\pi ix}-e^{-\pi ix}}\,dx, \qquad [6]$$

в котором положено $m=\left[\sqrt{\frac{t}{2\pi}}\right]$. Интеграл можно вычислять с помощью метода седловины. Пользуясь [6], не трудно убедиться, что $\frac{1}{\pi}\Delta\arg f(s)$ для сторон $AB$, $BC$, $CD$ составит величину $O(\log T)$, поэтому [4] можно переписать так:

$$N(T)>\frac{T}{2\pi}\log\frac{T}{2\pi}-\frac{T}{2\pi}2N_1(T)+O(\log T). \qquad [7]$$

Для оценки величины $N_1(T)$ полезно, подобно К. Зигелю, рассмотреть легко доказываемое равенство:

$$2\pi\sum_{\alpha>\sigma_0}(\alpha-\sigma_0)=\int_0^T\log|f(\sigma_0+ti)|\,dt-\int_{\sigma_0}^{2}\arg f(\sigma+ti)\,d\sigma-\int_0^T\log|f(2+ti)|\,dt+\int_{\sigma_0}^{2}\arg f(\sigma)\,d\sigma. \qquad [8]$$

При этом в точке $s=2$ $\arg f(s)$ берется так, что $|\arg f(s)|\leqslant\frac{\pi}{2}$, а корни $f(s)$ соединены горизонтальными прорезами с левой стороной прямоугольника с вершинами в точках: $s=\sigma_0$, 2, $2+Ti$, $\sigma_0+Ti$. Суммирование налево распространяется на все корни $s=\alpha+\beta i$ функции $f(s)$, расположенные внутри названного прямоугольника. Наконец $\sigma_0<0$ — постоянная.

Три последние интеграла в правой части [8] дают, как не трудно видеть, величину $O(\log T)$.

Очевидны неравенства:

$$2\pi\sum_{\alpha>\sigma_0}(\alpha-\sigma_0)\geqslant 2\pi\sum_{\alpha>\frac{1}{2}}\left(\frac{1}{2}-\sigma_0\right)=2\pi\left(\frac{1}{2}-\sigma_0\right)N_1(T). \qquad [9]$$

Поэтому: $$N_1(T)>\frac{1}{2\pi}\int_0^T\log\left|f(\sigma_0+ti)\right|dt+O(\log T). \qquad [10]$$

Для последнего интеграла с помощью довольно тонких соображений, в основе принадлежащих Зигелю, можно получить неравенство:

$$\frac{1}{2\pi}\int_0^T\log|f(\sigma_0+ti)|\,dt<\left(\frac{1}{2}-\sigma_0\right)\left(\frac{T}{4\pi}\log\frac{T}{2\pi}-\frac{T}{4\pi}\right)-$$

$$-\frac{T}{4\pi}\log\frac{3\left(\frac{1}{2}-\sigma_0\right)}{\sqrt{e}}+o(T). \qquad [11]$$

Из [8], [9], [10], [11] находим

$$N(T) > \frac{T}{2\pi\left(\frac{1}{2}-\sigma_0\right)} \log \frac{3\left(\frac{1}{2}-\sigma_0\right)}{\sqrt{e}} + o(T). \qquad [12]$$

Отсюда непосредственно следует неравенство [2], если положить

$$3\left(\frac{1}{2}-\sigma_0\right) = e\sqrt{e}.$$

Научно-исследовательский институт
математики и механики
Ленинградского государственного
университета.

Поступило
11 V 1934.

---

*MATHÉMATIQUES*

## SUR LES ZÉRO DE LA FONCTION $\zeta(s)$ DE RIEMANN

Par R. KUZMIN

(*Présenté par S. Bernstein, de l'Académie, le 11. V. 1934*)

RÉSUMÉ

Dans un travail publié en 1932, C. Siegel [1] a donné deux formules relatives à la théorie de la fonction $\zeta(s)$. Il a rétabli ces formules d'après les brouillons de Riemann. La plus intéressante en est la formule [1] du texte russe de cette note (p. 398).

En partant de cette formule il réussit à démontrer l'inegalité suivante:

$$N(T) > \frac{3}{8\pi} e^{-\frac{3}{2}} \cdot T + o(T).$$

Ici $N(T)$ est le nombre des zéro de la fonction $\zeta(s)$ sur le segment de la droite: $s = \frac{1}{2} + ti$; $0 < t < T$.

Par une légère modification de la méthode de C. Siegel je donne ici la démonstration d'une inégalité quelque peu plus précise:

$$N(T) > \frac{3}{2\pi} e^{-\frac{3}{2}} \cdot T + o(T).$$

Institut scientifique de Mathématiques et de Mécanique
de l'Université de Leningrad.

Manuscrit reçu
le 11. V. 1934.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITTÉRATURE CITÉE

[1] C. L. Siegel. Über Riemanns Nachlass zur analytischen Zahlentheorie. Quellen und Studien zur Geschichte der Mathematik, Astronomie und Physik, Bd. 2, H. 1, 1932, SS. 45—80.

*МАТЕМАТИКА*

Н. С. КОШЛЯКОВ

член-корреспондент Академии Наук

# О ВЫРАЖЕНИИ ЧЕРЕЗ ОПРЕДЕЛЕННЫЕ ИНТЕГРАЛЫ КВАДРАТА РИМАНОВОЙ ФУНКЦИИ $\Xi(t)$

**1.** В своих классических исследованиях по простым числам Риман [1] дал выражение функции

$$\Xi(t)=\xi\left(\frac{1}{2}+it\right),\quad \xi(s)=\frac{\pi^{-\frac{s}{2}}}{2}s(s-1)\Gamma\left(\frac{s}{2}\right)\zeta(s) \qquad [1]$$

в форме определенного интеграла:

$$\Xi(t)=\frac{1}{2}-\left(t^2+\frac{1}{4}\right)\int_1^\infty x^{-\frac{3}{4}}\omega(x)\cos\left(\frac{1}{2}t\log x\right)dx, \qquad [2]$$

где ради краткости положено:

$$\omega(x)=\sum_{n=1}^{\infty}e^{-n^2\pi x}. \qquad [3]$$

В 1915 году Ramanujan [2] дал ряд других интегральных представлений этой функции. В частности он дал выражение функции $\Xi\left(\frac{t}{2}\right)$ в форме интеграла типа Фурье:

$$\Xi\left(\frac{t}{2}\right)=\frac{32\pi^{\frac{3}{4}}}{\Gamma\left(\frac{-1+it}{4}\right)\Gamma\left(\frac{-1-it}{4}\right)}\int_0^\infty\Phi(z)\cos tz\,dz, \qquad [4]$$

где

$$\Phi(z)=\pi^{3/4}e^{-8z}\int_0^\infty xe^{-\pi e^{-4z}x^2}\left\{\frac{1}{2\pi x}-\frac{1}{e^{2\pi x}-1}\right\}dx. \qquad [5]$$

Функция $\Phi(z)$ обладает особым инвариантным свойством, вытекающим из следующей формулы, найденной также Ramanujan'ом:

$$\sqrt{a^3}\int_0^\infty xe^{-a^2x^2}\left\{\frac{1}{2\pi x}-\frac{1}{e^{2\pi x}-1}\right\}dx=\sqrt{b^3}\int_0^\infty xe^{-b^2x^2}\left\{\frac{1}{2\pi x}-\frac{1}{e^{2\pi x}-1}\right\}dx, \qquad [6]$$

$$ab=\pi.$$

В настоящей заметке я покажу, что квадрат функции $\Xi(t)$ может быть выражен через определенные интегралы, вполне аналогичные формулам [2] и [4], с той только разницей, что вместо функции $\omega(x)$ надо ввести функцию

$$\psi(x)=\sum_{n=1}^{\infty}\tau(n)K_0(2\pi nx), \qquad [7]$$

где через $\tau(n)$ обозначено число делителей $n$, и где $K_0(x)$ есть цилиндрическая функция Макдональда; что же касается функции $\Phi(z)$, то ее следует заменить функцией

$$\Psi(z)=(2\pi)^{\frac{3}{2}}e^{-3z}\int_0^\infty xJ_0(2\pi xe^{-2z})\left\{\sigma(x)+\frac{1}{4\pi x}\right\}dx, \qquad [8]$$

где через $J_0(x)$ обозначена бесселева функция, а через $\sigma(x)$ — аналитическая функция, которая в области своих полюсов $x = \pm ni$ разлагается на рациональные дроби по формуле:

$$\sigma(x) = -C - \log x - \frac{1}{4\pi x} + \frac{x}{\pi}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{\tau(n)}{x^2+n^2}. \qquad [9]$$

Подобно $\Phi(z)$, функция $\Psi(z)$ обладает инвариантным свойством, выражаемым формулой:

$$\sqrt{a^3}\int_0^{\infty} xJ_0(ax)\left\{\sigma(x)+\frac{1}{4\pi x}\right\}dx = \sqrt{b^3}\int_0^{\infty} xJ_0(bx)\left\{\sigma(x)+\frac{1}{4\pi x}\right\}dx, \qquad [10]$$

$$ab = 4\pi^2.$$

2. В заметке „On Voronoi's Sum-Formula“ я указал (3), что функция $\psi(x)$ обладает следующим свойством:

$$C - \log 4\pi + \log x + 4\psi(x) = \frac{1}{x}\left\{C - \log 4\pi + \log\frac{1}{x} + 4\psi\left(\frac{1}{x}\right)\right\}. \qquad [11]$$

Пользуясь этим преобразованием и формулой

$$\frac{\Gamma^2\left(\frac{s}{2}\right)\zeta^2(s)}{\pi^s} = 4\int_0^{\infty}\psi(x)\,x^{s-1}\,dx, \qquad [12]$$

найдем, что

$$\frac{\Gamma^2\left(\frac{s}{2}\right)\zeta^2(s)}{\pi^s} = \frac{C-\log 4\pi}{s(s-1)} + \frac{1}{s^2} + \frac{1}{(s-1)^2} + 4\int_1^{\infty}\psi(x)\left\{x^{s-1}+x^{-s}\right\}dx. \qquad [13]$$

Полагая здесь

$$s = \frac{1}{2} + it,$$

получим интеграл, аналогичный [2], а именно:

$$[\Xi(t)]^2 = \frac{\log 4\pi - C}{16} + \frac{1}{8} + \left[\frac{\log 4\pi - C}{4} - \frac{1}{2}\right]t^2 - 2\left(t^2+\frac{1}{4}\right)\int_1^{\infty} x^{-\frac{1}{2}}\psi(x)\cos(t\log x)\,dx. \qquad [14]$$

Отметим, что с помощью функции $\psi(x)$ можно найти интеграл, аналогичный известному интегралу Hardy (4):

$$\int_0^{\infty}\frac{\operatorname{ch}\frac{1}{2}\alpha t}{t^2+\frac{1}{4}}\Xi(t)\,dt = \pi\cos\frac{\alpha}{4} - \frac{\pi}{2}e^{\frac{\alpha i}{4}}\left\{1+2\omega(e^{\alpha i})\right\}, \quad -\frac{\pi}{2} < \alpha < \frac{\pi}{2}. \qquad [15]$$

Для этого достаточно воспользоваться интегральным представлением

$$\psi(e^{\gamma i}) = \frac{1}{2\pi i}\int_{k-i\infty}^{k+i\infty}\frac{\Gamma^2(s)\zeta^2(2s)\,e^{-2\alpha i s}}{4\pi^{2s}}\,ds, \quad \frac{1}{2} < k < 1 \qquad [16]$$

и произвести интегрирование по контуру, состоящему из четырехугольника с вершинами

$$A(k+iT),\ B\left(\frac{1}{4}+iT\right),\quad C\left(\frac{1}{4}-iT\right),\ D(k-iT);$$

тогда получим:

$$\int_0^\infty \frac{\mathrm{ch}\,\alpha t}{\left(t^2+\frac{1}{4}\right)^2}[\Xi(t)]^2\,dt=\frac{\pi}{2}\alpha\sin\frac{\alpha}{2}-\frac{\pi}{2}(C-\log 4\pi)\cos\frac{\alpha}{2}+$$
$$+\frac{\pi}{4}e^{\frac{\alpha i}{2}}\left\{C-\log 4\pi+i\alpha+4\psi(e^{\alpha i})\right\},\quad -\frac{\pi}{2}<\alpha<\frac{\pi}{2}. \qquad [17]$$

3. Для вывода интеграла, аналогичного формуле Ramanujan'a, достаточно в формуле [10] положить $a=2\pi nu$, $b=\frac{2\pi}{nu}$ и преобразовать ее к следующему виду:

$$\int_a^1 u^s\left\{\int_0^\infty xJ_0(2\pi nux)\,dx+\frac{1}{8\pi^2 nu}\right\}du+n^{-3}\int_0^1 v^{1-s}\,dv\int_0^\infty xJ_0\left(\frac{2\pi xv}{n}\right)\left\{\sigma(x)+\frac{1}{4\pi x}\right\}dx=$$
$$=n^{-3}\int_0^\infty v^{1-s}\,dv\int_0^\infty xJ_0\left(\frac{2\pi xv}{n}\right)\left\{\sigma(x)+\frac{1}{4\pi x}\right\}dx. \qquad [18]$$

Пользуясь теперь основными формулами теории бесселевых функций и принимая во внимание равенство

$$\int_0^\infty x^{s-1}\left\{\sigma(x)+\frac{1}{4\pi x}\right\}dx=\frac{\cos\frac{\pi s}{2}\,\Gamma^2(s)\,\zeta^2(s)}{2^{2s-1}\cdot\pi^{2s}},\quad 0<s<1, \qquad [19]$$

найдем следующую формулу:

$$\frac{1}{2(2\pi)^{s/2}}\left(\frac{a}{b}\right)^{\frac{1}{4}-\frac{s}{2}}\sin\pi s\,\Gamma^2\left(-\frac{s}{2}\right)\Gamma^2\left(\frac{s-1}{2}\right)\xi^2(s)=\Omega_0(a,\,s)+\Omega_0(b,\,1-s), \qquad [20]$$

где $ab=4\pi^2$, и

$$\Omega_0(c,\,\rho)=\frac{\sqrt{c}}{4\pi}\frac{1}{\rho}+\sqrt{c^3}\int_0^\infty\left\{\frac{1}{\rho+1}-\frac{c^2}{2^2}\frac{x^2}{\rho+3}+\frac{c^4}{2^2\cdot 4^2}\frac{x^4}{\rho+5}-\ldots\right\}x\sigma(x)\,dx. \qquad [21]$$

Полагая здесь $s=\frac{1}{2}+i\frac{t}{2}$, получим:

$$\frac{1}{4(2\pi)^{s/2}}\mathrm{ch}\,\frac{\pi t}{2}\,\Gamma^2\left(-\frac{1}{4}+\frac{it}{4}\right)\Gamma^2\left(-\frac{1}{4}-\frac{t}{4}\right)\cos\left(\frac{t}{4}\log\frac{a}{b}\right)\left[\Xi\left(\frac{t}{2}\right)\right]^2=\Omega(a)+\Omega(b), \qquad [22]$$

где

$$\Omega(c)=\frac{\sqrt{c}}{4\pi}\frac{1}{1+t^2}+\sqrt{c^3}\int_0^\infty\left\{\frac{3}{3^2+t^2}-\frac{c^2}{2^2}\frac{7x^2}{7^2+t^2}+\frac{c^4}{2^2\cdot 4^2}\frac{11x^4}{11^2+t^2}-\ldots\right\}x\sigma(x)\,dx. \qquad [23]$$

Формулы [20] и [22] аналогичны интегралам Ramanujan'a для функций $\xi(s)$ и $\Xi\left(\frac{t}{2}\right)$. Если в формуле [22] положить $a=b=2\pi$, то получится

искомое представление функции $\left[\Xi\left(\frac{t}{2}\right)\right]^2$ в формуле интеграла типа Фурье:

$$\left[\Xi\left(\frac{t}{2}\right)\right]^2=\frac{8(2\pi)^{5/2}}{\operatorname{ch}\frac{\pi t}{2}\,\Gamma^2\left(-\frac{1}{4}+\frac{it}{4}\right)\Gamma^2\left(-\frac{1}{4}-\frac{it}{4}\right)}\int_0^\infty \Psi(z)\cos tz\,dz, \qquad [24]$$

где функция $\Psi(z)$ определяется равенством [8].

Физико-математический институт
Академии Наук им. В. А. Стеклова.
Ленинград.

Поступило
7 V 1934.

*MATHEMATICS*

## SOME INTEGRAL REPRESENTATIONS OF THE SQUARE OF RIEMANN'S FUNCTION $\Xi(t)$

By N. KOŠLĬAKOV (N. KOSHLIAKOV)
Corresponding Member of the Academy

The subject of the present paper is the proof of some formulae concerning Riemann's function $\Xi(t)$.

Using the transformation formula

$$\gamma-\log 4\pi+\log x+4\psi(x)=\frac{1}{x}\left\{\gamma-\log 4\pi+\log\frac{1}{x}+4\psi\left(\frac{1}{x}\right)\right\},$$

where

$$\psi(x)=\sum_{n=1}^{\infty}\tau(n)K_0(2\pi nx),$$

we get:

$$[\Xi(t)]^2=\frac{\log 4\pi-\gamma}{16}+\frac{1}{8}+$$

$$+\left[\frac{\log 4\pi-\gamma}{4}-\frac{1}{2}\right]t^2-2\left(t^2+\frac{1}{4}\right)\int_0^\infty x^{-\frac{1}{2}}\psi(x)\cos(t\log x)\,dx,$$

and

$$\int_0^\infty\frac{\operatorname{ch}\alpha t}{\left(t^2+\frac{1}{4}\right)^2}[\Xi(t)]^2\,dt=\frac{\pi}{2}\alpha\sin\frac{\alpha}{2}-\frac{\pi}{2}(\gamma-\log 4\pi)\cos\frac{\alpha}{2}+$$

$$+\frac{\pi}{4}e^{\frac{\alpha i}{2}}\left\{\gamma-\log 4\pi+i\alpha+4\psi(e^{\alpha i})\right\},\quad -\frac{\pi}{2}<\alpha<\frac{\pi}{2}.$$

These results are similar to Riemann's and Hardy's formulae [2] and [15].

Now, when $ab=4\pi^2$,

$$\frac{1}{4(2\pi)^{5/2}}\operatorname{ch}\frac{\pi t}{2}\,\Gamma^2\left(-\frac{1}{4}+\frac{it}{4}\right)\Gamma^2\left(-\frac{1}{4}-\frac{it}{4}\right)\cos\left(\frac{t}{4}\log\frac{a}{b}\right)\left[\Xi\left(\frac{t}{2}\right)\right]^2=\Omega(a)+\Omega(b),$$

where

$$\Omega(c)=\frac{\sqrt{c}}{4\pi}\cdot\frac{1}{1+t^2}+\sqrt{c^3}\int_0^\infty\left\{\frac{3}{3^2+t^2}-\frac{c^2}{2^2}\frac{7x^2}{7^2+t^2}+\frac{c^4}{2^2\cdot 4^2}\frac{11x^4}{11^2+t^2}-\dots\right\}x\sigma(x)\,dx.$$

From [22], it follows that

$$\left[\Xi\left(\frac{t}{2}\right)\right]^2 = \frac{8(2\pi)^{5/2}}{\operatorname{ch}\frac{\pi t}{2}\,\Gamma^2\left(-\frac{1}{4}+\frac{it}{4}\right)\Gamma^2\left(-\frac{1}{4}-\frac{it}{4}\right)}\int_0^\infty \Psi(z)\cos tz\,dz,$$

where

$$\Psi(z) = (2\pi)^{\frac{3}{2}} e^{-3z}\int_0^\infty xJ_0(2\pi x e^{-2z})\left\{\sigma(x)+\frac{1}{4\pi x}\right\}dx.$$

Putting $ab = 4\pi^2$, we have

$$\sqrt{a^3}\int_0^\infty xJ_0(ax)\left\{\sigma(x)+\frac{1}{4\pi x}\right\}dx = \sqrt{b^3}\int_0^\infty xJ_0(bx)\left\{\sigma(x)+\frac{1}{4\pi x}\right\}dx.$$

These formulae are analogous to Ramanujan's remarkable formulae [4], [5], and [6].

V. Stekloff Physico-Mathematical Institute
of the Academy of Sciences.
Leningrad.

Received
7. V. 1934.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

[1] Riemann. Ges. Werke. pp. 145—155. [2] S. Ramanujan. Coll. Pap. pp. 72—77. [3] N. Koshliakov. Messenger of Math., 1929. [4] Whittaker-Watson. A Course of Modern Analysis. p. 280.

*ФИЗИКА*

В. Л. ЛЕВШИН

## О СВЯЗИ СПЕКТРОВ АБСОРБЦИИ И ЛЮМИНИСЦЕНЦИИ В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРАХ КРАСИТЕЛЕЙ

*(Представлено академиком С. И. Вавиловым 13 IV 1934)*

В 1931 г. автором было показано, что спектры абсорбции и люминисценции растворов красителей при изображении их в функции частот являются зеркально-симметричными относительно ординаты, проходящей через точку их пересечения. Спектр люминисценции изображался в таком масштабе, чтобы максимум его равнялся максимуму спектра абсорбции. Изменение спектра люминисценции, достигавшееся путем понижения температуры растворов до — 70° С, вызвало соответственное изменение спектров абсорбции, так что симметрия спектров сохранялась без изменения масштаба. Настоящая работа имела целью выяснить влияние на спектры концентрации красителя. Опыт привел к следующим результатам.

1. Изменение концентрации водных растворов родамина 6G от $3\cdot10^{-7}$ г/см$^3$ до $3\cdot10^{-3}$ г/см$^3$ резко меняет форму спектров абсорбции. Вместе с тем величины площадей абсорбционных кривых довольно близки (см. фигуру на стр. 406).

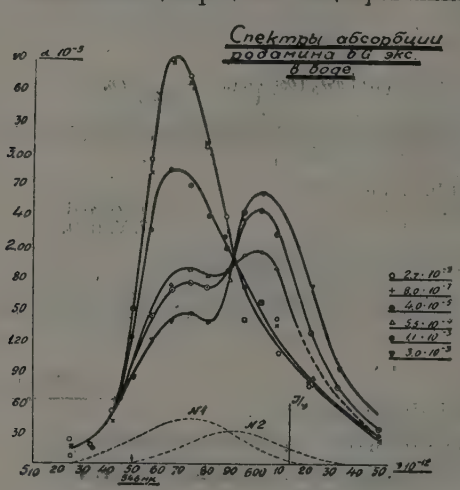
2. Спектры флюоресценции в той же области концентраций по форме меняются незначительно, но их абсолютная величина, пропорциональная относительному выходу люминисценции $\eta$, спадает во много раз.

3. Сравнение данных пунктов 1 и 2 показывает, что симметрия спектров абсорбции и люминисценции, наблюдающаяся при низких

концентрациях красителя, при высоких концентрациях нарушается совершенно.

4. Дальнейшими опытами было доказано, что деформации спектров абсорбции наступают при больших концентрациях лишь в тех случаях, когда переход к ним вызывает сильное уменьшение выхода люминисценции. В концентрированных спиртовых растворах тушение люминисценции мало, деформации спектров абсорбции также незначительны.

5. Концентрационное тушение люминисценции и деформации спектров абсорбции могут быть объяснены появлением в растворах при больших концентрациях ассоциированных молекул красителя, обладающих деформированным спектром абсорбции и лишенных способности люминисцировать. Совпадающие кривые фигуры для $C=3\cdot10^{-7}$ и $C=8\cdot10^{-7}$ г/см$^3$ дают спектр абсорбции неассоциированных молекул; кривая для $C=3\cdot10^{-3}$ г/см$^3$, наоборот, дает спектр молекул ассоциированных (при этой концентрации люминисценция почти отсутствует). Спектры абсорбции промежуточных концентраций получаются наложением основных спектров, взятых в надлежащей пропорции. Для доказательства гипотезы ассоциации проведены следующие опыты.




6. Повышение температуры вызывает уменьшение степени ассоциации, а потому должно вести к увеличению выхода люминисценции.

У родамина extra $C_4H_{10}O$ при $t=20°$ концентрационное тушение отсутствует до $C=1\cdot10^{-3}$ г/см$^3$, при $t=70°$ его нет во всем исследованном интервале до $C=1\cdot10^{-2}$ г/см$^3$.

7. Установлено, что повышение температуры концентрированных растворов приближает форму их спектров абсорбции к форме спектров разведенных растворов.

8. Исходя из развитых выше представлений, следует ожидать, что при возбуждении люминисценции светом с частотою, лежащей в области максимума неассоциированных молекул, выход $\eta$ должен быть больше, чем при возбуждении светом, частота которого соответствует максимуму молекул ассоциированных. На фигуре пунктиром изображены возбуждающие спектры, даваемые двумя фильтрами №№ 1 и 2. В табл. 3 даны отношения интенсивности люминисценции нескольких растворов при возбуждении их через фильтры №№ 1 и 2 (по методу полного поглощения возбуждающего света).

Первые два раствора лежат вне области концентрационного тушения. Отношение интенсивности люминисценции для них 1.43 и 1.52 практически равно отношению интенсивностей возбуждающего света (№ 1) : (№ 2)=1.47. В области концентрационного тушения фильтр № 2 дает меньший выход.

Таблица 1 — Table 1

Спектры флюоресценции родамина 6G extra в $H_2O$
Spectres de fluorescence de rhodamine 6G extra dans $H_2O$

| $C$ g/cm³ | $\eta$ | $\nu \cdot 10^{-12} = 508$ | 517 | 525 | 533 | 542 | 550 | 558 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $3.0 \cdot 10^{-6}$ . . . . . | 1.00 | 1.55 | 1.93 | 2.52 | 3.33 | 3.58 | 3.26 | 1.96 |
| $2.7 \cdot 10^{-4}$ . . . . . | 0.40 | 1.45 | 1.95 | 2.47 | 2.97 | 3.55 | 3.22 | 1.67 |
| $5.0 \cdot 10^{-4}$ . . . . . | 0.30 | 1.30 | 1.89 | 2.20 | 3.76 | 3.70 | — | — |
| $1.0 \cdot 10^{-3}$ . . . . . | 0.17 | — | 1.42 | 2.15 | 3.35 | 3.83 | — | — |

Таблица 2 — Table 2

Влияние температуры на относительный выход люминисценции красителей в $H_2O$
Influence de la température sur le rendement relatif de la luminescence pour les colorants dans $H_2O$

| | $C$ g/cm³ | $t$ | $\eta'$ | $t$ | $\eta'$ | $t$ | $\eta'$ | $\eta_{20°}$ | | $C$ g/cm³ | $t$ | $\eta'$ | $t$ | $\eta'$ | $t$ | $\eta'$ | $\eta_{20°}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Rhodamine 6G | $1.6 \cdot 10^{-6}$ | 20 | 1.00 | 59 | 0.99 | — | — | 1.00 | Rhoduline co or. | $1.1 \cdot 10^{-4}$ | 20 | 1.00 | — | — | 94 | 1.39 | 1.00 |
| | $1.7 \cdot 10^{-7}$ | 20 | 1.00 | 50 | 1.27 | 91.5 | 1.48 | 0.42 | | $1.2 \cdot 10^{-3}$ | 20 | 1.00 | 50 | 1.41 | 92 | 2.34 | 0.47 |
| | $2.6 \cdot 10^{-3}$ | 20 | 1.00 | — | — | 92 | 1.95 | 0.04 | | $2.3 \cdot 10^{-3}$ | 20 | 1.00 | 42 | 1.34 | 92 | 2.30 | 0.35 |

Таблица 3 — Table 3

| Краситель Colorant | Возбуждающий свет Radiation excitatrice | Эозин в $CH_4O$ Eosine dans $CH_4O$ | Родамин в $C_4H_{10}O$ Rhodamine 6G dans $C_4H_{10}O$ | Родамин 6G в $H_2O$ Rhodamine 6G dans $H_2O$ | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Концентрация . . Concentration | | $2 \cdot 10^{-4}$ | $2.4 \cdot 10^{-4}$ | $2.5 \cdot 10^{-4}$ | $1 \cdot 10^{-3}$ | $2 \cdot 10^{-3}$ | $3 \cdot 10^{-3}$ |
| Отношение интенсивности . . . Rapport des intensités | 1.47 | 1.52 | 1.43 | 1.94 | 2.16 | 2.25 | 2.44 |

Кривая концентрационного тушения при возбуждении водных растворов родамина 6G через фильтр № 2 и линией 545 mμ идет различно.

9. Из приведенных данных может быть вычислена степень ассоциации красителя — $x$.

Метод А. $x$ находится из соотношения:

$$\alpha_{cv} = \alpha_{2v} x + \alpha_{1v} (1 - x), \qquad [1]$$

где $\alpha_{cv}$ — коэффициент абсорбции исследуемого раствора в частоте $\nu$, $d_{2v}$ и $\alpha_{1v}$ — соответственно коэффициенты абсорбции полностью ассоциированного раствора. $C = 3 \cdot 10^{-3}$ г/см³ и неассоциированного раствора $C = 3 \cdot 10^{-7}$ г/см³. Приводимые в табл. 5 значения $x$ вычислены как средние, определенные для каждого раствора при 5 различных $\nu$.

Таблица 4 — Table 4

Концентрационное тушение родамина 6G extra
Extinction par concentration de la rhodamine 6G extra

| $C$ г/см³ = | | $10^{-6}$ | $1.25\cdot10^{-4}$ | $2.5\cdot10^{-4}$ | $1\cdot10^{-3}$ | $2\cdot10^{-3}$ | $3\cdot10^{-3}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\lambda = 546$ mμ . . . | $\eta =$ | 1.00 | — | 0.41 | 0.18 | 0.08 | 0.042 |
| № 2 . . . . . | $\eta =$ | 1.00 | 0.39 | 0.31 | 0.12 | 0.05 | 0.025 |

Таблица 5 — Table 5

Ассоциация родамина 6G в $H_2O$
Association de la rhodamine 6G en solution dans $H_2O$

| $C$ g/cm³ | $3\cdot10^{-7}$ | $8\cdot10^{-7}$ | $4\cdot10^{-5}$ | $5.5\cdot10^{-4}$ | $1.0\cdot10^{-3}$ | $3\cdot10^{-3}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Метод A . . . . . Proc. A | 0.00 | 0.00 | 0.40 | 0.64 | 0.84 | (1.00) |
| Метод B . . . . . Proc. B | 0.00 | 0.00 | 0.48 | 0.81 | 0.89 | 0.97 |
| Метод C . . . . . Proc. C | 0.00 | 0.00 | 0.47 | 0.67 | 0.84 | (1.00) |
| Теорет. . . . . Val. théor. | 0.00 | 0.00 | 0.46 | 0.80 | 0.86 | 0.91 |

Метод B. $x$ определяется из соотношения:

$$\alpha = \frac{\alpha_{1\nu}(1-x)}{\alpha_{1\nu}(1-x) + \alpha_{2\nu}x^2} \qquad [2]$$

где $\eta$ — относительный выход, $\alpha_{1\nu}$ и $\alpha_{2\nu}$ — коэффициенты абсорбции неассоцированных и ассоциированных молекул для определенной частоты возбуждающего света. Вычисления сделаны для фильтра № 2 и для $\lambda = 547$ mμ и дали совпадающие значения $x$.

Метод C. Определение ведется по отношению $\eta_1$ выходов люминисценции при возбуждении двумя различными частотами, для которых пишутся соотношения типа [2].

В последней строке табл. 5 приведены значения $x$, вычисленные теоретически из формулы бимолекулярного равновесия ($k = 4\cdot10^4$):

$$Cx + k(1-x)^2 C^2 = 0. \qquad [3]$$

Расхождение при $C = 3\cdot10^{-3}$ теоретических и экспериментальных значений $x$ понятно, так как формула [3] не учитывает появления при больших $C$ высших степеней ассоциации.

Институт физики
Московского государственного университета.

Поступило
13 IV 1934.

*PHYSIQUE*

## SUR LES RAPPORTS ENTRE LES SPECTRES D'ABSORPTION ET DE LUMINESCENCE DANS DES SOLUTIONS CONCENTRÉES DE MATIÈRES COLORANTES

**Par. V. LEVŠIN**

(*Présenté par S. Wawilow, de l'Académie, le 13. IV. 1934*)

En 1931 il a été montré par l'auteur que les spectres d'absorption et de luminescence de solutions de matières colorantes, représentés en fonction des

fréquences, se trouvaient entre eux en rapport de symétrie par réflexion relativement à l'ordonnée passant par leur point d'intersection. Le spectre de luminescence était représenté à une échelle choisie de façon à ce que le maximum en égalât celui du spectre d'absorption. Une modification du spectre de luminescence obtenue en faisant baisser la température des solutions jusqu'à —70° C provoquait une altération correspondante des spectres d'absorption de telle sorte que la symétrie des spectres se conservait sans changement d'échelle. Le travail dont il est rendu compte dans la présente communication avait pour but d'examiner l'influence sur les spectres de la concentration de la matière colorante. L'expérience a conduit aux résultats que voici.

1. Le changement de concentration des solutions de rhodamine 6G de $3 \cdot 10^{-7}$ g/cm$^3$ à $3 \cdot 10^{-3}$ g/cm$^3$ fait varier dans une mesure très accusée la forme des spectres d'absorption. En même temps les valeurs des aires des courbes correspondantes restent assez rapprochées entre elles (v. la fig., p. 406).

2. Les spectres de fluorescence, dans le même domaine de variation des concentrations, présentent des variations de forme insignifiantes, mais leur valeur absolue, proportionnée au rendement relatif de la luminescence $\eta$, subit une diminution de plusieurs fois (v. table 1, p. 407).

3. La comparaison des données des paragraphes 1 et 2 montre que la symétrie des spectres d'absorption et de luminescence observée aux faibles concentrations de la matière colorante, se trouve complètement supprimée pour les hautes concentrations.

4. Il a été demontré par des expériences ultérieures que les déformations des spectres d'absorption ont lieu pour les hautes concentrations dans les cas seulement où l'accroissement de la concentration est accompagné d'une forte diminution du rendement de la luminescence. Dans les solutions alcoholiques concentrées l'extinction de la luminescence est faible, la déformation des spectres d'absorption est également insignifiante en conséquence.

5. Les phénomènes d'extinction de la luminescence et d'altération des spectres d'absorption du fait de la concentration pourraient s'expliquer par l'apparition dans les solutions aux hautes concentrations de molécules associées de la matière colorante présentant un spectre d'absorption déformé et dénuées d'aptitude à la luminescence. Les courbes coïncidantes pour $C = 3 \cdot 10^{-7}$ et pour $C = 8 \cdot 10^{-7}$ g/cm$^3$ rendent le spectre d'absorption des molécules non associées; par contre, la courbe pour $C = 3 \cdot 10^{-3}$ g/cm$^3$ donne le spectre des molécules associées (à ce degré de concentration la luminescence fait à peu près défaut). Les spectres d'absorption pour les concentrations intermédiaires proviennent de la superposition des deux spectres types combinés dans les proportions requises. Les expériences ci-dessous ont été exécutées par nous à l'appui de l'hypothèse de l'association.

6. L'élévation de la température entraîne une diminution du degré d'association et doit en conséquence amener un accroissement du rendement de la luminescence (v. table 2, p. 407).

Pour la rhodamine 6G extra dans $C_4H_{10}O$ à $t = 20°$ l'extinction du fait de la concentration fait défaut jusqu'à $C = 1 \cdot 10^{-3}$ g/cm$^3$, pour $t = 70°$ il ne s'en observe rien dans tout l'intervalle étudié jusqu'à $C = 1 \cdot 10^{-2}$ g/cm$^3$.

7. Il a été établi que l'élévation de la température des solutions concentrées rapproche la forme de leurs spectres d'absorption de celle des solutions diluées.

8. En partant des conceptions développées ci-dessus il y a lieu de s'attendre à ce que pour une luminescence excitée par une lumière de fré-

quence comprise dans le domaine du maximum des molécules non associées le rendement $\eta$ doive être supérieur à celui qui s'obtient à l'excitation par une lumière dont la fréquence correspond au maximum des molécules associées. Sur la figure (p. 406) se voient en pointillé les spectres de la radiation excitatrice fournis par les deux filtres №№ 1 et 2.

A la table 3 (p. 407) sont donnés les rapports des intensités de luminescence de quelques solutions lors d'excitation à travers les filtres №№ 1 et 2 (selon le procédé d'absorption complète de la lumière excitatrice).

Les deux premières solutions sont situées hors du domaine de l'extinction par concentration. Les rapports des intensités de luminescence dans les cas y relatifs, à savoir 1.43 et 1.52, sont pratiquement égaux au rapport des intensités de la lumière excitatrice (№ 1):(№ 2)=1.47. Dans le domaine de l'extinction par concentration c'est le filtre № 2 qui donne le moindre rendement. La courbe d'extinction par concentration lors d'excitation de solutions aqueuses de rhodamine 6G à travers le filtre № 2 et par la raie 546 mμ présente une marche variée (v. table 4, p. 408).

9. Sur la base des données citées peut être calculé le degré d'association de la matière colorante.

Procédé A. $x$ se trouve de la relation:

$$\alpha_{c\nu} = \alpha_{2\nu}\, x + \alpha_{1\nu}\, (1-x), \qquad [1]$$

où $\alpha_{c\nu}$ est le coefficient d'absorption de la solutions examinée en la fréquence $\nu$, $\alpha_{2\nu}$ et $\alpha_{1\nu}$ les coefficients d'absorption correspondants de la solution entièrement associée pour $C=3\cdot10^{-3}$ g/cm$^3$ et de la solution non associée, $C=3\cdot10^{-7}$ g/cm$^3$. Les valeurs de $x$ données à la table 5 (p. 408) sont des moyennes déterminées dans le cas de chaque solution pour cinq valeurs différentes de $\nu$.

Procédé B. $x$ est tiré de la relation:

$$\eta = \frac{\alpha_{1\nu}\,(1-x)}{\alpha_{1\nu}\,(1-x) + \alpha_{2\nu}\,x}, \qquad [2]$$

où $\eta$ est le rendement relatif, $\alpha_{1\nu}$ et $\alpha_{2\nu}$ les coefficients d'absorption des molécules non associées et associées pour une fréquence déterminée de la lumière excitatrice. Les calculs sont faits pour le filtre № 2 à $\lambda=546$ mp et ont donné des valeurs concordantes pour $x$.

Procédé C. La détermination se fait d'après le rapport $\eta_1$ des rendement de la luminescence lors d'excitation par deux fréquences différentes, pour lesquelles les relations du type [2] sont formées.

Dans la table 5 (p. 408) sont données en dernière ligne les valeurs numériques de $x$ calculées théoriquement selon la formule de l'équilibre bimoleculaire ($k=4\cdot10^4$):

$$Cx + k\,(1-x)^2\, C^2 = 0. \qquad [3]$$

La divergence entre les valeurs théoriques et expérimentales de $x$ est compréhensible vu que la formule [3] ne tient pas compte de l'apparition, pour les grandes valeurs de $C$, de degrés supérieurs d'association.

Institut de Physique
de l'Université de Moscou.

Manuscrit reçu
le 13. IV. 1934.

*ФИЗИКА*

Р. И. ЯНУС и В. И. ДРОЖЖИНА

# СОСТОЯНИЕ АТОМА ЦЕРИЯ В МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШОТКЕ

(*Представлено академиком А. Ф. Иоффе 20 IV 1934*)

Современная теория металлов обычно исходит из двух предельных приближений. В одном приближении металл рассматривается как собрание ионов и „свободных" электронов. В другом приближении металл считается состоящим из нейтральных атомов, валентные электроны которых способны переходить от атома к атому. Которое из этих приближений ближе к истине? Косвенные заключения позволяют думать, что в щелочных металлах первая картина наиболее правдоподобна; об остальных металлах мы почти ничего не можем сказать. Между тем определение магнитного момента атома в металле могло бы осветить этот вопрос, если бы каждой степени ионизации атома соответствовал бы вполне определенный магнитный момент. Последнее обстоятельство скорее всего должно существовать у атомов редких земель, где отдельные квантовые состояния атома или иона энергетически достаточно различны, чтобы обеспечить однозначность квантового состояния атома. С другой стороны эти исследования возможны лишь на таких металлах, которые следуют закону Кюри-Вейсса для магнитной восприимчивости; в таком случае из температурного хода восприимчивости можно определить магнитный момент атома или иона. Все эти условия лучше всего выполняются повидимому у редких земель.

Исследование магнитной восприимчивости металлов редко-земельной группы интересно также с точки зрения возможности обнаружения среди них ферромагнитных элементов. Как указали Слетэр (1), Бэте (2) и другие, строение атомов этой группы элементов не исключает появления в них ферромагнетизма при достаточно низких температурах и — в первую очередь — в церии и ближайших к нему элементах.

Исследования магнитной восприимчивости $\chi$ церия, празеодима, неодима и эрбия, произведенные в 1912 г. Оуэном (3), не внесли нужной ясности в данный вопрос. В виду чрезвычайной трудности получения совершенно чистых металлов редко-земельной группы не исключена возможность что препараты Оуэна содержали некоторые загрязнения. Между тем, за истекшие 20 лет техника получения совершенно чистых элементов значительно подвинулась вперед, и потому назрела необходимость в повторении наблюдений Оуэна над современными препаратами.

В нашем распоряжении имелся поликристаллический образец церия исключительной чистоты, любезно предоставленный нам для этих исследований проф. Гопкинс (Урбана, Иллинойс, США). Строгое подчинение магнитной восприимчивости этого препарата закону Кюри-Вейсса $\chi = \frac{C}{T-\theta}$ во всем температурном интервале наших наблюдений служит лишним доказательством его высокой чистоты.

Измерения производились методом Фарадэя в интервале температур — 180° C + 100° C. Исследуемый образец, запаянный в ампулку, подвешивался к коромыслу чувствительных весов и помещался в неоднородное магнитное поле напряжением ~ 1500 эрстед. Сила втягивания образца в поле уравновешивалась втягиванием маленького постоянного магнитика в поле вспомогательного соленоида. Таким образом, компенсирующий ток во вспомогательном соленоиде был пропорционален восприим-

ивости и массе образца. Весы были проградуированы стандартным препаратом $MnP_2O_7$, любезно предоставленным нам П. Вейссом.

В таблице приведена удельная восприимчивость $\chi$ в зависимости от температуры $T°$ С (в первых двух столбцах) и для сравнения величины, измеренные Оуэном (в последних двух столбцах).

| Наши измерения | | Измерения Оуэна | |
|---|---|---|---|
| $T°$ С | $\chi \cdot 10^6$ | $T°$ С | $\chi \cdot 10^6$ |
| — 180.5 | 57.0 | — 150 | 35.0 |
| — 176.0 | 55.5 | — 100 | 26.2 |
| — 50.0 | 22.6 | 0 | 16.0 * |
| + 17.5 | 17.0 | + 200 | 10.5 |
| + 78.5 | 14.3 | — | — |
| + 103.5 | 13.5 | — | — |

В приведенных результатах наших измерений поправка на диамагнетизм ионов и парамагнетизм электронов проводимости не приведены ввиду их незначительности. График зависимости $1/\chi$ от температуры строго прямолинеен; полученное из экстраполяции прямой значение постоянной Кюри $\theta = 6°$ К; величина магнитного момента $p = 11.4\,M_w$ неизменна во всем интервале температур. Измерения Оуэна дают $p \sim 11.0\,M_w$ и $\theta = 0°$ К.

Сравнивая наблюденное $p = 11.4\,M_w$ с возможными $p$, соответствующими различным состояниям атома Ce, мы замечаем что нейтральному атому могло бы соответствовать $p_1 = 13.4\,M_w$ (в состоянии $^5J$) и $p_2 = 17.9\,M_w$ (в состоянии $^3H$).

Наиболее близкое к нашему $p$ значенне $p_1$ по данным спектроскопии [см. Карлсон ([5])] не соответствует нормальному состоянию атома. Следовательно приходится исключить возможность наличия нейтральных атомов в металлическом Ce. Из ионов значениями $p$ наиболее близкими к нашему обладают $Ce^+$ с $p_3 = 12.7\,M_w$ (состояние $^2F$) или $p_4 = 13.2\,M_w$ [присутствие $Ce^+$ в состоянии $^4H$ с конфигурацией электронов $(4f)^1(5d)^1(6s)^1$ маловероятно] и $Ce^{+++}$ с $p_5 = 12.7$ (состояние $^2F$). Таким образом, наиболее возможными составными элементами решотки металлического церия повидимому являются либо ионы $Ce^+$ либо ионы $Ce^{+++}$; химические свойства церия делают более вероятным наличие ионов $Ce^{+++}$.

Это означает, что наши измерения магнитных свойств церия дают возможность утверждать, что в металлическом церии мы имеем либо один либо три „свободных“ электрона на атом.

Далее наши исследования приводят нас к выводу, что при температурах, лежащих ниже 6° К, церий может обнаружить ферромагнитные свойства. Такого рода заключение явствует из простой экстраполяции измеренного нами хода в зависимости от температуры. Мы предполагаем в ближайшее время проверить это заключение непосредственно на опыте.

Уральский физико-технический
институт.

Поступило
20 IV 1934.

---

* У Оуэна вместо 16.0 имеем 12.0, но, как предполагает Фогт ([4]), число 12.0 есть результат опечатки.

# THE STATE OF CERIUM ATOM INSIDE THE METALLIC LATTICE

By R. JAANUS and V. DROŽŽINA

(*Communicated by A. Joffe, Member of the Academy, 20. IV. 1934*)

The modern theory of metals starts usually from two limiting approximations. The one regards the metal as a complex built up of ions and 'free' electrons; the other represents the metal as consisting of neutral atoms whose valency electrons possess the property of passing freely from atom to atom. We may conclude from rather indirect arguments that the first picture probably represents the conditions inside the alkali metals; but we do not know whether this approximation is valid for other metals too. It would be possible to throw some light on this question by determining the magnetic momentum of the atom inside of the metal, if only a definite magnetic momentum corresponded to every step of ionization of the atom. This condition probably exists in atoms of rare earths, where the energy differences between the different quantum states of the atoms (or ions) are big enough to warrant a definite quantum state of the atom or ion. But this investigation is possible only on metals conforming to the law of Curie-Weiss for the magnetic susceptibility. The slope of the curve representing the dependence of the susceptibility on temperature permits us to compute the values of the atomic magnetic momenta.

An investigation of the magnetic properties of rare-earth metals may be of interest also because of the possibility of the existence of ferromagnetism in them as assumed by Slater (1), Bethe (2), and others.

Some rare-earth metals (cerium, praseodymium, neodymium and erbium) were studied by Owen in 1912 (3), but, firstly, the measurements were not accurate enough and, secondly, it is hardly probable that the samples were pure enough. As the technique of the preparation and purification of the rare earths has been greatly improved during the last 20 years, it appeared quite necessary to repeat the experiments of Owen on modern samples.

Prof. B. S. Hopkins (U. S. A., Urbana, Ill.) has kindly supplied us with an extremely pure polycrystalline sample of metallic cerium prepared in his own laboratory. The fact that its susceptibility follows precisely the Curie-Weiss law $\chi = \frac{C}{T-\theta}$ throughout the whole interval of temperatures investigated proves once more the high purity of the sample.

The measurements were made by the Faraday method at temperatures varying from $-170°$ C to $+100°$ C. The sample sealed up in a glass ampulla was hung up on the beam of a sensitive balance and placed in an inhomogeneous field of about 1500 oersted. The force acting on the sample was balanced by the pulling effect of a supplementary coil on a small permanent magnet. The compensating electric current in the coil was proportional to the susceptibility and the mass of the sample. The balance was graduated on a standard sample of $MnP_2O_7$ kindly supplied to us by Prof. P. Weiss (France, Strasbourg). On the table our data ($\chi$ in relation to temperature) are given as compared with those of Owen.

| Our data | | Owen's data | |
|---|---|---|---|
| —180.5 | 57 | —150 | 35.0 |
| —176 | 55.5 | —100 | 26.2 |
| — 50 | 22.6 | 0 | 16.0 |
| + 17.5 | 17.0 | +200 | 10.5 |
| + 78.5 | 14.3 | — | — |
| +103.5 | 13.5 | — | — |

We did not make any allowances for the diamagnetism of the ions or the paramagnetism of the free electrons, as the effect of both was relatively very small in our case. The dependence of $1/\chi$ on temperature is strictly rectilinear. By extrapolation we obtain for $\theta = 6°$ abs.; the magnetic momentum $p = 11.4\,M_w$ remains constant throughout the whole temperature interval. The data of Owen give $p \sim 11\,M_w$ and $\theta = 0°$ abs.

Comparing the observed $p = 11.4\,M_w$ with the value corresponding to different theoretically possible states of the cerium atom, we see that a neutral atom should have either $p_1 = 13.4\,M_w$ (quantum state $^5J$) or $p_2 = 17.9\,M_w$ (state $^3H$). But while $p_1$ is not far from our experimental value of $p$, it is rather difficult to ascribe to the cerium atom in the metal the $^5J$ state, because, as Karlson has shown [5], this state of the atom does not correspond to its normal state. Considering now all the possible states of the ionized cerium atom, we find that the nearest probable values of $p$ correspond to $Ce^+$ either with $p_3 = 12.7\,M_w$ (normal state $^2F$) or with $p_4 = 13.2\,M_w$ (abnormal state $^4H$) and $Ce^{+++}$ with $p_4 = 12.7\,M_w$ (normal state $^2F$). Thus we conclude that the metallic lattice of cerium metal may be probably regarded as consisting either of $Ce^+$ or of $Ce^{+++}$ -ions possessing equal values of $p$. The chemical properties of $Ce^+$ lead us to the assumption that $Ce^{+++}$ may be the most probable state.

In other words, our measurements seem to show that in cerium metal there exist either one or three 'free' electrons per atom.

Further we draw from our investigations the natural conclusion that at temperatures below $\theta = 6°$ abs. cerium metal may become ferromagnetic. We are planning to study this problem shortly.

Uralian Physyco-Technical Institute.
Leningrad.

Received
20. IV. 1934.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

[1] J. S. Slater. Phys. Rev., 35, 509, 1930. [2] H. Bethe. Leipziger Vorträge, 1933 [3] M. Owen. Ann. d. Phys., 37. 696, 1912. [4] E. Vogt. Erg. d. exakt. Naturwiss., XL. 323. 1932 [5] S. Karlson. Z. f. Phys., 85, 432, 1933.

*ХИМИЯ*

М. М. КАЦНЕЛЬСОН и И. Л. КНУНЯНЦ

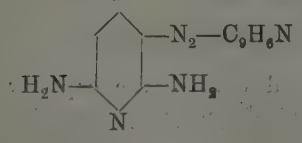
# β-ХИНОЛИЛАЗО-$\alpha\alpha_1$-ДИАМИНОПИРИДИН И ЕГО ПРОИЗВОДНЫЕ

(*Представлено академиком А. Е. Фаворским 28 IV 1934*)

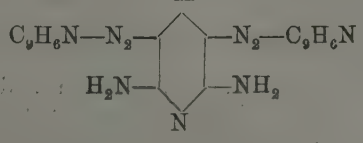
В 1914 г. А. Е. Чичибабиным и О. Е. Зейде была обнаружена способность $\alpha\alpha_1$-диаминопиридина копулироваться с ароматическими диазосоединениями в азокраски. Ими же были получены две краски из диазотированного анилина и из диазотированного бензидина (1). Значительно позже, в 1928 г., И. Остромысленский запатентовал в Америке „метод получения пиридия" (2), причем pyridium'ом был назван вышеуказанный продукт, полученный А. Е. Чичибабиным и О. А. Зейде еще в 1914 г. при действии диазотированного анилина на $\alpha\alpha_1$-диаминопиридин. Автор патента при этом утверждает, что при данной реакции кроме продукта β-фенилазо-$\alpha\alpha_1$-диаминопиридина образуются еще γ-фенилазо-$\alpha\alpha_1$-диаминопиридин и бисазосоединение. Что при этой реакции получается лишь один β-фенилазо-$\alpha\alpha_1$-диаминопиридин и ни в коем случае не γ-фенилазо-$\alpha\alpha_1$-диаминопиридин, теперь прекрасно доказано новейшей работой в этой области А. Е. Чичибабина и Е. Д. Осетровой под названием γ-фенилазо-$\alpha\alpha_1$-диаминопиридин (3). Ими было получено это вещество путем реакций, строго устанавливающих его строение, причем свойства полученного ими соединения оказались иными, чем те, которые указывает в американском патенте И. Остромысленский для вещества, которому тоже приписывается строение γ-фенилазо-$\alpha\alpha_1$-диаминопиридин.

В связи с тем значением, которые приобрели эти азокраски в медицине как бактерицидные препараты, мы предприняли получение продуктов действия диазотированных аминохинолинов и его производных на $\alpha\alpha_1$-диаминопиридин. Причем в первую очередь мы провели работу с 8-аминохинолином и 6-метокси-8-аминохинолином (4). При наших опытах получения β-хинолилазо-$\alpha\alpha_1$-диаминопиридина (I) мы не замечали образования бисазосоединения формулы II и путем одной кристаллизации мы получали совершенно чистый продукт. После проделанной работы А. Е. Чичибабина и Е. Д. Осетровой, выше цитированной, нет сомнения, что и при нашей реакции не мог образоваться γ-хинолилазо-$\alpha\alpha_1$-диаминопиридин (III), и таким образом азогруппа не вошла в метаположение к аминогруппе.

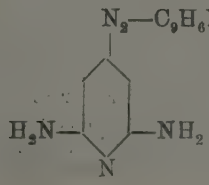
I



II



III



### Описание опытов получения β-8-хинолилазо-$\alpha\alpha_1$-диаминопиридина

1.2 г 8-аминохинолина растворяются в 15 см³ 15% соляной кислоты, и к охлажденному до 0° раствору при энергичном помешивании прибавляется раствор 0.8 г азотистокислого калия в 5 см³ воды. Полученный диазораствор приливается к охлажденному раствору 0.9 г диаминопиридина в 6 см³ 5% соляной кислоты. По прибавлении уксуснокислого натрия и непродолжительного стояния и прибавления поташа выпало основание кирпично-красного цвета. Оно промывается водой и перекристаллизовывается из спирта. При этом получается вещество с т. пл. 191—193°. Основание трудно растворимо в холодном спирте и эфире и в горячей и холодной воде. Его растворяют в небольшом количестве 10% соляной кислоты, и к теплому раствору приливается равный объем спирта. При стоянии выкристаллизовывается хлоргидрат красного цвета. Выход почти количественный.

3.310 мг вещества; получено 0.945 см³ N (125°, 756 мм)
$C_{14}H_{12}N_6$: вычислено 0/0 N — 31.82
найдено 0/0 N — 31.83

### Получение β-6-метокси-8-хинолилазо-$\alpha\alpha_1$-диаминопиридина

Азокраска была получена из диазотированного 6-метокси-8-аминохинолина путем сочетания с $\alpha\alpha_1$-диаминопиридином. Реакция была проведена в условиях, указанных выше. Основание получается кирпично-красного цвета с т. пл. 168°. Основание трудно растворимо в холодном спирту и эфире и в горячей и холодной воде.

2.98 мг вещества; получено 0.775 см³ N (24° 754 мм)
$C_{15}H_{14}ON_6$. вычислено 0/0 N — 28.58
найдено 0/0 N — 29.11

Лаборатория по исследованию и синтезу растительных и животных веществ. Москва.

Поступило 28 IV 1934.

---

*CHEMISTRY*

## β-QUINOLYLAZO-$\alpha\alpha_1$-DIAMINOPYRIDINE AND ITS DERIVATIVES

**By M. KATZNELSON and I. KNUNJANC**

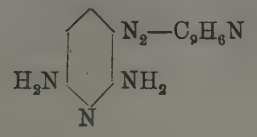
(*Communicated by A. Favorskij, Member of the Academy, 28. IV. 1934*)

In 1914 A. Tchitchibabin and O. Zeide discovered the capacity of $\alpha\alpha_1$-diaminopyridine to combine with the aromatic diazocompounds into azo-dyes. They also produced two dyes from diazotized aniline and from diazotized benzidine (1). Much later, in 1928, I. Ostromyslenski patented in America the method of producing pyridium (2), the name 'Pyridium' being given to the above substance produced already in 1914 by A. Tchitchibabin and O. Zeide by the action of diazotized aniline on $\alpha\alpha_1$-diaminopyridine. The author of the patent further affirms that during this reaction there are produced, besides the β-phenylazo-$\alpha\alpha_1$-diaminopyridine product, γ-phenylazo-$\alpha\alpha_1$-diaminopyridine and a bis-azocompound. The recent paper of A. Tchitchibabin and E. Osetrova on this subject under the

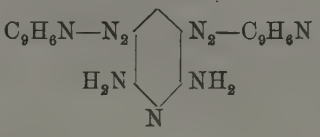
title 'γ-phenylazo-$\alpha\alpha_1$-diaminopyridine' ([3]) has now definitively established the fact that only β-phenylazo-$\alpha\alpha_1$-diaminopyridine is produced during this reaction and not γ-phenylazo-$\alpha\alpha_1$-diaminopyridine. The above authors prepared this substance by procedures that strictly determined its structure, and the properties of the compound thus produced were found to differ from those ascribed by I. Ostromislenski in his American patent to the substance to which the structure of γ-phenylazo-$\alpha\alpha_1$-diaminopyridine is also attributed.

In view of the importance gained by these azo-dyes in medical practice as germicides, we set about obtaining the products of the action of diazotised aminoquinolines and their derivatives on $\alpha\alpha_1$-diaminopyridine. We carried out this work first with 8-aminoquinoline and 6-methoxy-8-aminoquinoline ([4]). In our experiments of producing β-quinolylazo-$\alpha\alpha_1$-diaminopyridine (I) we did not observe the formation of bis-azocompounds of formula II and we obtained an absolutely pure product by means of one crystallization. After the above cited paper of A. Tchitchibabin and E. Osetrova there can be no doubt that in our reaction γ-quinolylazo-$\alpha\alpha_1$-diaminopyridine (III) could not be formed. Thus the azo-group did not occupy a meta-position to the amino-group.

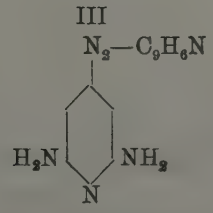
I




II




III




## Description of the Experiments of Obtaining β-8-Quinolylazo-$\alpha\alpha_1$-Diaminopyridine

1.2 g of 8-aminoquinoline are dissolved in 15 cm³ of 15% hydrochloric acid and cooled to 0° C. A solution of 0.8 g of potassium nitrite in 5 cm³ of water is then added, the whole being vigorously stirred. This diazo-solution is poured into a cooled solution of 0.9 g of diaminopyridine in 6 cm³ of 5% hydrochloric acid. Sodium acetate is added, the mixture is allowed to stand for a short time, then potash is added, and a base of a brick-red colour precipitates. This precipitate is washed with water and recrystallized from alcohol. The resulting substance has a melting point of 191—193° C. This base is difficult to dissolve in cold alcohol and ether and in both hot and cold water. It is dissolved in small quantities in 10% hydrochloric acid, and an equal volume of alcohol is then added to the warm solution. On standing, a chlorhydrate of red colour crystallizes. The yield is almost theoretical.

3.310 mg of substance: 0.945 cm³ of N (125°, 756 mm)
$C_{14}H_{12}N_6$: calculated N — 31.82%
found N — 31.83%

The Preparation of β-6-Methoxy-8-Quinolylazo-$\alpha\alpha_1$-Diaminopyridine

This azo-dye was obtained by causing the diazotized 6-methoxy-8 aminoquinoline to combine with $\alpha\alpha_1$-diaminopyridine. The reaction was carried out under the above described conditions. The base precipitated is of a brick-red colour and has a melting point of 168° C. The base is difficult to dissolve in cold alcohol and ether and in both hot and cold water.

2.98 mg of substance: 0.775 cm³ of N (24°, 754 mm)
$C_{15}H_{14}ON_6$: calculated N — 28.58%
found N — 29.11%

Laboratory for the Investigation and Synthesis of Vegetable and Animal Substances. Moscow.

Received 28.IV.1934.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

[1] А. Е. Чичибабин и О. А. Зейде. ЖРФХО, 46, 1234 (1914). — A. Tchitchibabin and O. Zeide Journal of the Russian Physico-Chemical Society, 46, 1234 (1914). — Idem. C., 1915, I. 1069. — А. Е. Чичибабин. Исследования в области пиридиновых оснований. Москва, 1918. A. Tchitchibabin. Investigations of Pyridine Bases. Moscow, 1918. [2] U. S. Patent, Serial Nos 97771 (1928) and 1680109. — C., 1929, 1, 1026. [3] ИМЕН, 1934, № 4. BAS-MN, 1934, № 4. [4] М. М. Кацнельсон и И. Л. Кнунянц. Авторское свидетельство № 33237. M. Katznelson and I. Knuniants. Certificate of authorship No 33237.

---

*ХИМИЯ*

В. С. САДИКОВ и Д. Н. МАЛЮГА

# АВТОКЛАВНОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ КРОВЯНОГО АЛЬБУМИНА 2% ФОСФОРНОЙ КИСЛОТОЙ

## I. ИЗОЛИРОВАНИЕ ЦИКЛОЛЕЙЦИЛ-ЛЕЙЦИЛПРОЛИНА ИЗ ЭФИРНОЙ ВЫТЯЖКИ

(*Представлено академиком А. А. Рихтером 22 IV 1934*)

Фосфорная кислота оказывает менее энергичное расщепляющее действие на белок по сравнению с другими минеральными кислотами. Для получения абиуретного катализата необходимо нагревание в автоклаве при 180° в течение не менее 6 часов при 2%-ой концентрации $H_3PO_4$.

Было взято 1500 г белого кровяного альбумина и нагрето при 180° с 2% $H_3PO_4$ в течение 6 часов. Получено 15 литров катализата, которые были извлечены эфиром из кислого раствора в экстракторе особой конструкции, емкостью в 15 литров. В эфирной вытяжке кроме сиропообразных веществ, ближе не исследованных, но представляющих собою циклопептиды, находилось около 30 г твердого вещества. Последнее было промыто на холоду сначала эфиром для удаления красящих примесей, затем водою и наконец спиртом. Вещество было многократно перекристаллизовано из кипящего спирта. Была выделена главная фракция, имевшая постоянную точку плавления в 271.5°.

Определение молекулярного веса

1. Эбулиоскопически при применении абсолютного спирта по Ландсбергеру: 321, 323.

2. По Расту с камфарой: 320, 324.

Вещество не содержало аминоазота, определяемого по Слайку и Зеренсену: оно не имело карбоксильных групп, определяемых по образованию медных солей или по выделению $CO_2$ из $CuCO_3$. Вещество дает положительную реакцию на циклопептиды с содой и пикриновой кислотой. После открытого гидролиза в течение 36 часов с конц. HCl наблюдается образование аминокислот, а также положительная реакция Ланга на пиронин с *p*-диметиламинобензальдегидом, указывающая на наличие пролина.

Элементарный анализ

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 1. 0.1108 г; | $CO_2$ : 0.2566 г; | $H_2O$ : 0.0900 г; | C = 63.16%; | H = 9.03% |
| 2. 0.1072 г; | $CO_2$ : 0.2479 г; | $H_2O$ : 0.0870 г; | C = 63.20%; | H = 9.02% |
| 3. 0.1227 г; | $CO_2$ : 0.2858 г; | $H_2O$ : 0.0997 г; | C = 63.47%; | H = 9.03% |
| 4. 0.1230 г; | $CO_2$ : 0.2860 г; | $H_2O$ : 0.1002 г; | C = 63.40%; | H = 9.04% |

Среднее: C = 63.31%, H = 9.03%

| | | |
|---|---|---|
| 5. 0.1092 г; | N : 0.0141 г; | или 12.90% (по Дюма) |
| 6. 0.1204 г; | N : 0.0156 г; | или 12.97% (по Дюма) |

Среднее N := 12.93%

| | Найдено: | Вычислено на формулу $C_{17}H_{29}N_3O_3$: |
|---|---|---|
| C | 63.31% | 63.35% |
| H | 9.03% | 9.00% |
| N | 12.93% | 13.04% |
| Молекулярный вес | 322 | 323 |

## Исследование аминокислот

1 г вещества было подвергнуто 36-часовому гидролизу с конц. HCl; последняя была выпарена в вакууме. Остаток был обработан свежеосажденной окисью серебра. Серебрянный осадок был промыт до конца большим избытком горячей воды. Фильтрат и промывные воды были разложены посредством $H_2S$ и затем прокипячены после удаления $H_2S$ с $CuCO_3$. В результате был получен синий раствор и светлоголубая пенистая масса: последняя была переведена в раствор при помощи большого избытка воды (до 3 литров).

При выпаривании раствора до 1 литра выпадает светлоголубая медная соль аминокислоты; при дальнейшем выпаривании фильтрата до 50 $см^3$ не происходит выделения медных солей из синеокрашенного раствора. Раствор этот был выпарен досуха и извлечен метанолом, в который переходит медная соль второй аминокислоты, легко растворимая в воде и в спирте.

Содержание первой медной соли, трудно растворимой в воде, составляло 73%, а второй медной соли, растворимой в спирте,— 27%.

Анализ медных солей

| Cu-соли | Содержание Cu в % | Содержание амино-N в % | Содержание всего N в % |
|---|---|---|---|
| Трудно растворимая в воде | 19.61 | 8.65 | 8.65 |
| Легко растворимая в воде | 21.62 | 0 | 9.59 |
| Лейцин | 19.64 | 8.64 | 8.64 |
| Пролин | 21.64 | 0 | 9.64 |

На основании анализов медных солей можно считать установленным, что циклопептид $C_{17}H_{29}N_3O_3$ дает при расщеплении 2 частицы лейцина

и 1 частицу пролина, т. е. представляет собою циклотрипептид циклолейцил-лейцилпролин.

Как сам циклотрипептид, так и полученные из него аминокислоты, не показывали вращения плоскости поляризации.

Циклотрипептиду можно приписать строение, лишенное асимметрических углеродов (см. формулу в конце английского текста).

Биохимическая лаборатория
Ленинградского государственного университета.

Поступило
22 IV 1934.

---

*CHEMISTRY*

## AUTOCLAVE SPLITTING OF BLOOD ALBUMIN WITH 2% PHOSPHORIC ACID

### I. ISOLATION OF CYCLOLEUCYL-LEUCYLPROLINE FROM ETHER EXTRACT

By V. SADIKOV (SSADIKOW) and D. MALĬUGA

(*Communicated by A. Richter, Member of the Academy, 22.IV.1934*)

Phosphoric acid has a weaker splitting effect upon albumin than other mineral acids. In order to obtain an abiuret catalysate, it must be heated in the autoclave at 180° for at least 6 hours with 2% $H_3PO_4$.

1500 g of white blood albumin were heated at 180° for 6 hours with 2% $H_3PO_4$. 15 liters of the catalysate were obtained. They were extracted with ether from an acid solution in a special 15 litres extractor. In the ether extract, besides syruplike substances that were not closely investigated but found to be cyclopeptides, there were present about 30 g of solid matter. The latter was washed in the cold with ether to remove the colouring substance, then with water, and finally with alcohol. The chief fraction was extracted and had a constant melting point at 271.5.

Determination of Molecular Weight

1. Ebullioscopically with absolute alcohol by Landsberger's method: 321, 323.
2. With camphor by Rast's method: 320, 324.

The substance contained no amino-N that could be determined by the method of van Slyke and Sørensen and no carboxyl groups that could be determined by the formation of copper salts or by isolation of $CO_2$ from $CuCO_3$. This substance gives a positive reaction to cyclopeptides with soda and picric acid. After an open hydrolysis for 36 hours with concentrated HCl, the formation of amino-acids and Lang's positive reaction to pyronine with *p*-dimethyl-amino-benzaldehyde that indicated the presence of proline could be observed.

Elementary Analysis

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 1. 0.1108 g; | $CO_2$: 0.2566 g; | $H_2O$: 0.0900 g; | C = 63.16%; | H = 9.03% | Average C = 63.31% H = 9.03% |
| 2. 0.1072 g; | $CO_2$: 0.2479 g; | $H_2O$: 0.0870 g; | C = 63.20%; | H = 9.02% | |
| 3. 0.1227 g; | $CO_2$: 0.2858 g; | $H_2O$: 0.0997 g; | C = 63.47%; | H = 9.03% | |
| 4. 0.1230 g; | $CO_2$: 0.2860 g; | $H_2O$: 0.1002 g; | C = 63.40%; | H = 9.04% | |
| 5. 0.1092 g; | N: 0.0141 g | or 12.90% (Dumas) | | | Average N = 12.93% |
| 6. 0.1204 g; | N: 0.0156 g | or 12.97% (Dumas) | | | |

| | Found | Calculated for the formula $C_{17}H_{29}N_3O_3$ |
|---|---|---|
| C | 63.31% | 63.35% |
| H | 9.03% | 9.00% |
| N | 12.93% | 13.04% |
| Molecular weight | 322 | 323 |

## Determination of Amino-Acids

1 g of the substance was hydrolyzed for 36 hours with concentrated HCl which was evaporated *in vacuo*. The residue was treated with freshly precipitated silver oxide. The silver precipitate was carefully washed with an excess of hot water. The filtrate and washings were decomposed by $H_2S$ and boiled after the removal of $H_2S$ by $CuCO_3$. Finally, a blue solution and a light blue foamy mass was obtained. The latter was dissolved in a large excess of water (about 3 litres).

On evaporation of the solution to 1 litre, a light blue copper salt of amino-acid precipitated; on further evaporation of the filtrate to about 50 $cm^3$, no copper salt was isolated from the light blue solution. The solution was evaporated to dryness and extracted with methanol, into which the copper salt of the second amino-acid very soluble in water and alcohol is converted. The solution contained 75% of the first copper salt scarcely soluble in water and 27% of the second, soluble in alcohol.

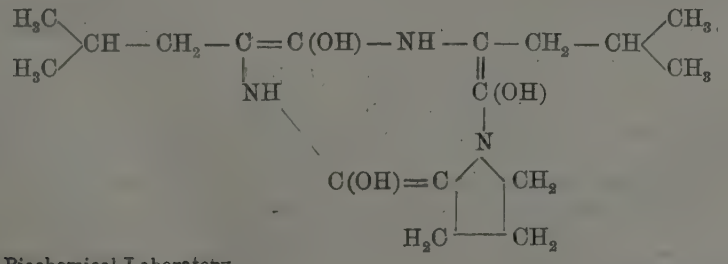
Analysis of Copper Salts

| Cu-salts | Cu-content | Content of amino-N | Content of total N |
|---|---|---|---|
| Scarcely soluble in water . | 19.61 | 8.65 | 8.65 |
| Very soluble in water . . . | 21.62 | 0 | 9.59 |
| Leucine . . . . . | 19.64 | 8.64 | 8.64 |
| Proline . . . . . | 21.64 | 0 | 9.64 |

It has been determined by analyses of the copper salts that the cyclopeptide $C_{17}H_{29}N_3O_3$ gives on splitting two parts of leucine and 1 part of proline and is therefore a cyclopeptide cycloleucylleucylproline.

The cyclopeptide and amino-acids obtained from it do not show any rotation of the polarization plane surface.

The cyclopeptide has the following structure free from asymmetric carbon atoms:



Biochemical Laboratory
of the Leningrad University.

Received
22. IV. 1934

*ГЕОХИ́МИЯ*

П. И. ЛЕБЕДЕВ

# К ГЕОХИМИИ МАРГАНЦА В ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

(*Представлено академиком Ф. Ю. Левинсон-Лессингом 27 IV 1934*)

Вопросы геохимии марганца являлись задачей петрографо-геохимических исследований, проводившихся Алтайско-кузнецкой экспедицией Академии Наук СССР в течение 1931—1933 гг., как в районах распространения железорудных месторождений Горной Шории (Кузнецкий Алатау), так и в геологически и петрографически тесно связанных с последней районах Северной Ойротии, захватывающих северные предгория Алтая.

При обработке материалов 1931 г. было установлено постоянное присутствие в магнетитовых рудах Кондомской группы некоторого количества марганца (например, в Шерегешевском месторождении до 1.75% MnO), ввиду чего специальное внимание при исследованиях в 1932 г. было обращено на изучение поведения марганца в железорудных месторождениях. Работой научного сотрудника экспедиции Н. Д. Синдеевой [1] установлена миграция марганца, связанная с окислительными процессами марганец содержащих магнетитов Кондомской группы. Одновременно с этим работами Ойротского отряда экспедиции под руководством Г. Д. Афанасьева [2] было установлено наличие в пределах Горной Шории и Ойротии марганцевоносной зоны, связанной с тектоническими нарушениями в протерозойской известняково-сланцево-кварцитовой толще с формированием рудных марганцево-кварцитовых брекчий.

Для выяснения основного, как крайне важного в практическом отношении в смысле направления дальнейших поисковых работ, а также интересного в теоретическом отношении, вопроса о генезисе марганцевоносной зоны Северной Ойротии и для решения вопроса об источнике марганца, необходимо сопоставление результатов исследования непосредственного района развития марганцевого оруденения в метаморфической толще, что проводится Г. Д. Афанасьевым, с данными по геохимическим особенностям присутствия марганца в магматических и рудных образованиях Кузнецкого Алатау. В целях накопления фактического материала для решения указанных генетических вопросов необходимо учесть содержание марганца в следующих петрогенетических типах.

## Интрузивные породы

Участие в петрографическом строении района, особенно характерного по признакам марганцевого оруднения, а именно в массиве Ажи, расположенном по течению р. Бии, где обнаружено Бостокское марганцевое месторождение, принимают производные как габбровой магмы, так и последующая интрузия гранитной магмы. Значительные формирования последней, давая гибридные зоны с габбро в районе правого притока Бии — р. Уймене, развиты выше по Бие, слагая ее мощные гранитные хребты в районе слияния с Бией другого ее правого притока — р. Лебеди (хребет Салоп).

Гипабиссального характера габбровые и габбро-диабазовые тела Ажинского массива, а также связанные с ними ультраосновные дифференциаты (габбро-пироксениты и рудные пироксениты) замечательны по определенному накоплению в магматическую стадию марганцевых соединений, чем отличается данный район от остальных габбровых

массивов Кузнецкого Алатау. Так, можно отметить содержание марганца в следующих образованиях: рудные (в отношении титана) пироксениты содержат 0.36% MnO, характерный для района тип ильменитового габбро содержит 0.22% MnO, а играющий главную роль в качестве породообразующего минерала титан-авгит доводит содержание марганца до 0.56%.

### Контактно-метасоматические образования железорудных месторождений

Вторым типом петрографических образований, указывающим на значение участия марганца в магматических процессах рассматриваемых районов являются скарновые породы, сопровождающие сложное формирование некоторых железорудных месторождений. Наиболее показательными являются в составе скарнов гранаты, чрезвычайно чутко отражающие на своем составе как своеобразие физико-химических условий метасоматоза, так и особенности состава интрудирующей магмы. Не рассматривая, пока, вопроса о первоначальном источнике марганца, необходимо признать в период формирования скарновых, а возможно и рудных образований, приуроченность марганцевых образований к тем пневматолитическим явлениям, которые генетически связаны с кислыми интрузиями.

В месторождениях Ташелгинской и Кондомской группы присутствуют следующие марганец содержащие минералы:

| | Месторождение | % MnO | % спессартиновой молекулы |
|---|---|---|---|
| Гранаты | Г. Каптау | | |
| | Ташелгинское | 11.06 | 25.2 |
| | Шерегешевское | 4.55 | 9.3 |
| | Шалымское | 1.12 | 2.6 |

Характерно появление в составе скарнов Ташелгинского месторождения биотита, содержащего MnO в количестве 0.90%.

### Рудные образования

Как указывалось выше, характерной геохимической особенностью магнетитов, являющихся в большинстве месторождений Ташелгинской и Кондомской групп, можно считать постоянное присутствие марганца, повидимому, в своей двувалентной форме замещающего закись железа в магнетитовой молекуле. Максимальное содержание MnO в штуфовых пробах очищенной магнетитовой руды ряда месторождений дает следующие результаты:

| Месторождения | Максимальное содержание MnO в магнетите |
|---|---|
| Шерегешевское | 1.50—1.75% |
| Кочуринское | 0.85 |
| Таштагольское | 0.41 |
| Ташелгинское | 0.35 |

Нужно отметить, что эти данные не являются результатом систематического опробования на марганец кернов указанных месторождений, а представляют собою данные анализов, наиболее характерных участков магнетитовой массы. В месторождениях Горной Шории, не бывших непосредственно объектом исследования экспедиции Академии Наук, как Тельбесское и Темиртау, по данным опробования, имеющимся в литературе, отмечается повышенное содержание MnO, доходящее до 0.65 (юго-западное тело, скважина № 8, данные М. А. Усова).

Так как возможно, что первичным источником концентрации марганца, так же как железа, являются производные основной магмы, легко мигрирующие окислы марганца, несомненно, проявляют свои характерные свойства при воздействии на габбровые массивы как магматических, так и дестилляционных продуктов, связанных с гранитной интрузией, самой по себе не содержащей значительных количеств марганцовых соединений. Продуктами, абсорбирующими эти мигрирующие соединения, являются с одной стороны магнетитовые массы формирующегося месторождения, с другой же стороны те продукты метасоматических реакций, которые возникают в контактной зоне рудных штоков и пластообразных залежей. Последние образования, т. е. скарны, особенно охотно являются аккумуляторами для марганцовых соединений, что и ведет, например, к образованию гранатов альмандин-спессартинового типа.

На этом можно считать законченной первую наиболее важную фазу в истории марганца в рассматриваемом районе. Ко второй фазе необходимо отнести те явления выноса окислов марганца из железорудных образований, которые изучены преимущественно на материалах Таштагольского и Кочуринского месторождений Н. Д. Синдеевой и в результате которых вокруг рудных тел часто формируются обогащенные марганцовыми соединениями зоны.

Таким образом, можно представить себе следующую схему миграции марганца:

Марганец в пироксенах и рудных образованиях Габбро → Марганец двувалентный в магнетитах в железорудных телах → Марганец в зонах выноса

→ Марганец брекчиево-кварцитовых образованиях

Последняя стадия возможной сложной истории миграционных изменений марганцовых соединений, связанная, повидимому, с генезисом кварцито-брекчиевого типа марганцовых руд является наиболее важной для понимания рудных образований Северной Ойротии. Большой материал, собранный экспедицией, и детальные исследования Г. Д. Афанасьева позволят более определенно подойти к выяснению генетических вопросов, связанных с изучением марганцевоносной зоны.

Петрографический институт
Академии Наук.
Ленинград.

Поступило
27 IV 1934.

# ON THE GEOCHEMISTRY OF MANGANESE IN WEST SIBERIA

By P. LEBEDEV

(*Communicated by F. Loewinson-Lessing, Member of the Academy, 27. IV. 1934*)

The geochemistry of manganese was the object of petrographical and geochemical researches carried out by the Altai-Kuznetsk expedition of the USSR Academy of Sciences during 1931—1933 in the areas of iron ore deposits of Mountainous Shoria (Kuznetsk Alatau), as well as in those of North Oirotia closely connected with the former as to their geology and petrography. North Oirotia includes the northern foothills of Altai Mountains.

The data obtained in 1931 showed that manganese is always present in magnetite ores of Kondom group (for example, in Sheregeshev deposit up to 1.75% of MnO were found). Therefore, in 1932, special attention was paid to the study of the behaviour of manganese in iron ore beds. N. Sindejeva (1), member of the expedition, established the migration of manganese accompanied by the oxidation processes of the manganese-bearing magnetites of Kondom group. At the same time, the Oirotian section of the expedition under the guidance of G. Afanasjev (2) established the presense of a manganese zone connected with tectonic dislocations in the proterozoic limestone-shale-quartzite mass with manganese-quartzite ore breccias within Mountainous Shoria and Oirotia.

The problem of the genesis of manganese zone in North Oirotia is very important from the viewpoint of future prospecting work in the right direction. Theoretically the problem is also of interest. In order to solve this problem, as well as that of the source of manganese, a comparison of the results obtained by the investigation of the district where ore formation takes places in the metamorphic mass is necessary. G. Afanasjev is carrying out such a comparison by means of the data on the geochemical characteristics of the presence of manganese in magmatic and ore formations of Kuznetsk Alatau. For the purpose of accumulating material necessary for the solution of the genetic problems mentioned above, the manganese content in the following petrogenetic types must be taken into consideration.

## Intrusive Rocks

Both the derivatives of gabbro magma and the subsequent intrusion of granite magma participate in the petrographic structure of the district especially characteristic in respect of manganese ore formation, namely in the massif of Azhi situated along the river Biya, where the Bostok manganese deposit has been discovered. Considerable formations of granite magma produce hybride zones with gabbro in the neighbourhood of the right hand tributary of the Biya, the Uimen, and are developed in places up the river Biya, where they form powerful granite ridges near the confluence of the rivers Biya and Lebed, the latter being its another right hand tributary (Salop Range).

The hypabyssal gabbro- and gabbro-diabasic masses of the massif Azhi as well as the ultra-basic differentiations (gabbro-pyroxenites and ore pyroxenites) connected with the former, are remarkable on account of the accumulation of manganese compounds in the magmatic stage, whereby

that district differs from other gabbro massifs of Kuznetsk Alatau. Thus, manganese is present in the following formations: ore (titanium) pyroxenites containing 0.36% of MnO, ilmenite gabbro typical of the district containing 0.22% of MnO, and titanium-augite playing an important part as a rock forming mineral and containing up to 0.56% of MnO.

### The Contact-Metasomatic Formations of Iron Ore Deposits

The second type of petrographic formations that show the importance of the participation of manganese in magmatic processes of the districts under investigation are skarn rocks entering into the complex structure of certain iron ore deposits. Garnets are the most expressive element in the structure of skarns. They reflect in their structure with great sensitiveness the nature of the physico-chemical conditions of metasomatism as well as the peculiarities of the composition of the intruding magma. We shall not consider the problem of the original source of manganese. We must admit, however, that in the period of the formation of skarns and possibly ores, manganese formations are to be referred to the pneumatolithic phenomena genetically connected with acid intrusions.

The following minerals containing manganese are present in the deposits of Tashelgin and Kondom groups:

| | Name of deposit | % of MnO | % of spessartinous molecule |
|---|---|---|---|
| Garnets | Kaptau Mountain | | |
| | Tashelgin | 11.06 | 25.2 |
| | Sheregeshev | 4.55 | 9.3 |
| | Shalym | 1.12 | 2.6 |

The presence of biotite whose MnO content is 0.90% in the composition of Tashelgin skarns is characteristic.

### Ore Formations

As mentioned above, the characteristic geochemical peculiarity of magnetites, occuring in the majority of deposits in the groups of Tashelgin and Kondom, may be considered the presence of manganese. The Latter is in its bivalent form and apparently replaces ferrous oxide in the magnetite molecule. The maximum MnO content in the samples of the purified magnetite ore of various deposits gives the following results:

| Name of deposit | Maximum MnO content in the magnetite |
|---|---|
| Sheregeshev | 1.50—1.75% |
| Kotchurin | 0.85 |
| Tashtagol | 0.41 |
| Tashelgin | 0.35 |

It must be pointed out that these data are not the results of a systematical testing for manganese of the kerns of the above mentioned deposits, but are derived from the analyses of the most characteristic parts of the magnetite mass. For Telbess and Temirtau deposits of Mountainous Shoria, which have not been investigated by the expedition of the Academy of Sciences, the data available in literature show a higher content of MnO, up to 0.65 (south-western body, bore-hole No 8, the data of M. Usov).

Since it is possible that the derivatives of the basic magma are the primary source of the concentration of manganese as well as of iron, the easily migrating manganese oxides undoubtedly manifest their characteristic properties when magmatic as well as distillation products connected with the granite intrusion, which itself does not contain any considerable quantities of manganese compounds, act upon the gabbro massifs. The products that absorb these migrating compounds are, on the one hand, magnetite masses, and, on the other hand, the products of metasomatic reactions arising in the contact zone of ore bodies and stratiform beds. The latter formations, i. e. skarns, accumulate very well manganese compounds, and this leads for example to the formation of garnets of almandine-spessartine type.

This may be considered the end of the first most important phase in the history of manganese of the district under consideration. The second phase is the segregation of the manganese oxides from the iron ore, studied mainly on the basis of materials collected by N. Sindejeva in Tashtagol and Kotchurin deposits. This segregation results in the formation of zones rich in manganese compounds around the ore bodies.

Thus, the scheme of the migration of manganese may be represented as follows:

Manganese in pyroxenes and ore formations Gabbro → Bivalent manganese in magnetites of iron ore bodies → Manganese in the zones of segregation

→ Manganese in breccia-quartzite formations

The last stage of the possible complex history of manganese compounds is of greatest importance for understanding the ore formations of North Oirotia. This history seems to be connected with the genesis of quartzite-breccia type of manganese ores. The abundant material collected by the expedition and G. Afanasjev's detailed investigations enable us to elucidate the genetic problems connected with the study of the manganese zone.

Petrographical Institut of the Academy of Sciences, Leningrad.

Received 27.IV.1934.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

[1] Н. Д. Синдеева. Вынос марганца из железорудного комплекса. Материалы по петрографии и геохимии Кузнецкого Алатау и Алтая, 1934, в печати. N. Sindejeva. Segregation of Manganese from Iron Ore Complex. Data on Petrography and Geochemistry of Kuznetsk Alatau and Altai, 1934, in the press. [2] Г. Д. Афанасьев. Петрографо-геохимические исследования в бассейне рек Бии, Антропа, Иши Западной Сибири. Там же. G. Afanasjev. Petrographical and Geochemical Investigations in the Basin of the Rivers Biya, Antrop, and Isha in West Siberia. Ibidem.

*ГЕОЛОГИЯ*

**В. П. КОЛЕСНИКОВ**

## О САРМАТСКОЙ ФАУНЕ БОЛГАРИИ

(*Представлено академиком А. А. Борисяком 7 IV 1934*)

Сарматское море в Болгарии занимало сравнительно небольшие площади, но отложения этого моря, а в особенности остатки фауны в них заключающиеся, имеют очень большое значение для восстановлении картины жизни сарматского моря, так как сармат Болгарии является связующим звеном между отложениями южнорусского и западноевропейского типов. Вследствие этих обстоятельств я с большим интересом приступил к изучению коллекции сарматских раковин, любезно присланных мне из Болгарии, доктором П. Гочевым. Эта сравнительно небольшая коллекция конечно не может с достаточной полнотой характеризовать болгарский сармат, но она все же дает возможность судить о характере фауны этих отложений. Результаты изучения раковин я нашел удобным изложить в виде небольшой таблицы (см. ниже), * снабдив ее некоторыми пояснениями.

Анализируя состав фауны, я прихожу к выводу, что в большинстве указанных местонахождений она была собрана из нижнесарматских слоев (между Махалатой и Старосельцами, Славовица, Макареш, к северовостоку от Девенцев, Новосело, над Паша-кьой и Галата). К среднему сармату относятся раковины, собранные в Гевлеклере и к северу от г. Варны, и, наконец, раковины из Балчика по своему возрасту относятся уже к верхнему сармату.

Судя по фауне и характеру пород сарматские слои всех отмеченных выше местностей принадлежат к отложениям литоральной зоны, т. е. к волынским (нижний сармат) днепровским (средний сармат) и херсонским (верхний сармат) слоям.**

Обращает также внимание одно обстоятельство, может быть носящее случайный характер и, возможно, обусловленное недостаточностью имеющегося у меня материала. В коллекции доктора П. Гочева из восточной Болгарии имеются раковины всех трех отделов сармата. Фауна же западной Болгарии представлена исключительно нижнесарматскими формами.

По своему составу нижнесарматская фауна неотличима от волыно-подольской; среднесарматская фауна весьма напоминает севастопольскую; верхнесарматская носит обще южнорусский характер. Заканчивая заметку, я считаю своим долгом принести благодарность доктору П. Гочеву за присланные им раковины и надеюсь, что тесный научный контакт с балканскими геологами и палеонтологами облегчит разрешение многих стратиграфических и палеогеографических задач, возникающих при изучении громадных европейских внутренних морей третичного времени.

Геологический институт
Академии Наук.
Ленинград.

Поступило
7 IV 1934.

* Новые виды, упоминаемые в таблице, описаны мною в работе „Новые виды сарматских моллюсков".

** Я здесь придерживаюсь той номенклатуры сарматских слоев, которая мною была предложена в работе „Палеогеография восточной части сарматского моря" (печатается в V томе Трудов Геол. инст. АН).

| № по порядку Ordnungsnummer | Название видов Artbenennung | Название местностей Ortbenennung | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Западная Болгария West-Bulgarien | | | | | Восточная Болгария Ost-Bulgarien | | | | | | |
| | | Между Махалатой и Старосельцами Zwischen Machalata und Staroselce | Славовица Slavovice | Макриш Makaresch | К сев.-вост. от Девенцов Nord-ostwärts von Devence | Новосело (Видинско) Novoselo (Vidinsko) | Балчик Balčik | Над Паша-Кьой Oberhalb Pascha-Köi | Гевлекдер Gevlekler | К сѣверу от Варны Nordwärts von Varna | Галата Galata | | |
| 1 | *Modiola naviculoides* Koles. | — | — | — | — | — | — | — | — | × | — | | |
| 2 | *Modiola sarmates* Gat. . | — | — | — | — | — | — | — | — | × | — | | |
| 3 | *Syndesmya reflexa* Eichw. | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | | |
| 4 | *Donax priscus* Eichw. . | — | — | — | — | — | — | × | — | — | — | | |
| 5 | *Ervilia dissita* Eichw. . | — | — | — | × | — | — | — | — | — | — | | |
| 6 | *Mactra subvitaliana* Koles. | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | | |
| 7 | *Mactra vitaliana* d'Orb. | — | — | — | — | — | — | — | × | × | — | | |
| 8 | *Mactra fabreana* d' Orb. | — | — | — | — | — | — | — | — | × | — | | |
| 9 | *Mactra naviculata* Baily | — | — | — | — | — | — | — | — | × | — | | |
| 10 | *Mactra bulgarica* Toula | — | — | — | — | — | × | — | — | — | — | | |
| 11 | *Tapes vitalianus* d'Orb. . | — | — | — | — | — | — | — | — | × | — | | |
| 12 | *Tapes gregarius* (Partsch) Goldf. . . . . | — | — | — | — | — | — | — | × | — | — | | |
| 13 | *Tapes tricuspis* Eichw. . | × | — | — | — | — | — | — | — | — | — | | |
| 14 | *Cardium fittoni* d'Orb. . | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | | |
| 15 | *Cardium obliquoobsoletum* Koles. . . . . | — | — | — | — | — | — | — | — | × | — | | |
| 16 | *Cardium lithopodolicum* Dub. . . . . | — | — | — | — | — | — | — | — | — | × | | |
| 17 | *Cardium lithopodolicum* Dub. var. *bulgarica* n. var. . . . . | — | — | — | — | × | — | — | — | — | — | | |
| 18 | *Cardium ruthenicum* (Hilb.) Lask. . . . . | — | — | — | — | × | — | — | — | — | × | | |
| 19 | *Cardium gočevi* n. sp. . . | — | — | × | — | — | — | — | — | — | — | | |
| 20 | *Trochus podolicus* Dub. . | — | — | — | — | — | — | — | × | — | — | | |
| 21 | *Trochus pictus* Eichw. . | — | — | — | — | — | — | — | × | — | — | | |
| 22 | *Trochus woronzowi* d'Orb. | — | — | — | — | — | — | — | × | × | — | | |
| 23 | *Trochus subbalatro* Koles. | — | — | — | — | — | — | — | — | × | — | | |
| 24 | *Barbotella intermedia* Rad. et Pavl. . . . . | — | — | — | × | — | — | — | — | — | — | | |
| 25 | *Cerithium mitrale* Eichw. | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | | |
| 26 | *Cerithium rubiginosum* Eichw. . . . . | × | — | — | — | — | — | — | — | — | — | | |
| 27 | *Cerithium disjunctum* Sow. . . . . | × | × | — | — | — | — | — | — | — | — | | |
| 28 | *Buccinum omnivagum* Koles. . . . . | — | — | — | — | — | — | — | — | × | — | | |
| 29 | *Buccinum duplicatum* Sow. . . . . | × | — | — | — | — | — | — | — | — | — | | |
| 30 | *Buccinum opinabile* Koles. | — | × | — | — | — | — | — | — | — | — | | |

## ÜBER DIE SARMATISCHE FAUNA BULGARIENS

**Von V. KOLESNIKOV**

*(Vorgelegt von A. Borissiak, Mitglied der Akademie, d. 7. IV. 1934)*

Das Sarmatische Meer erstreckte sich in Bulgarien über verhältnismässig unbedeutende Flächen, die Ablagerungen dieses Meeres aber, und besonders die darin eingeschlossenen Fauna-Reste sind von grosser Bedeutung für eine Wiederherstellung des Bildes des Lebens im Sarmatischen Becken, da das Sarmat Bulgariens ein Bindeglied zwischen den Ablagerungen des südrussischen Typus und des westeuropäischen bildet.

Mit grossem Interesse schritten wir daher an das Studium der uns liebenswürdig von D-r P. Gočev aus Bulgarien zugesandten sarmatischen Muscheln. Diese verhältnismässig unerhebliche Sammlung kann gewiss nicht mit genügender Fülle das bulgarische Sarmat charakterisieren, ermöglicht es jedoch immerhin über die Beschaffenheit der Fauna dieser Ablagerungen einigermassen zu urteilen. Es schien uns geboten, die Ergebnisse der Untersuchung der Muscheln in einer kleinen Tabelle zusammenzufassen (S. 429).* Die Analyse des Bestandes der Fauna brachte uns zur Schlussfolgerung, dass sie in den meisten von den angegebenen Fundorten aus untersarmatischen Schichten gesammelt wurde (zwischen Machalata und Staroselce, Slavovice, Makaresch, nordöstlich von Devence, Novoselo, über Pascha-köi und Galata). Zum mittleren Sarmat gehören die in Gavlekler und nördlich von der Stadt Varna gesammelten Muscheln; endlich sind die Muscheln aus Balčik schon von obersarmatischem Alter.

Der Fauna und dem Charakter der Gesteine nach zu urteilen, gehören die sarmatischen Schichten aller eben angeführten Gegenden zu den Ablagerungen der littoralen Zone, d. h. zu den Wolhynischen (unteres Sarmat), Dnjeprowischen (mittleres Sarmat) und Chersonischen (oberes Sarmat) Schichten **. Hier macht sich noch ein Umstand bemerkbar, der allerdings einen zufälligen Charakter hat und durch die Unzulänglichkeit des vorhandenen Materials bedingt sein könnte; in der D-r Gočev'schen Sammlung gibt es aus Ostbulgarien Muscheln aller drei Abteilungen des Sarmats, während die Fauna Westbulgariens ausschliesslich durch untersarmatische Formen vertreten ist. Die untersarmatische Fauna ist nicht von der wolhynisch-podolischen zu unterscheiden; die mittelsarmatische Fauna erinnert sehr an die sebastopolische; die obersarmatische trägt einen allgemein südrussischen Charakter. Zum Schlusse müssen wir D-r P. Gočev für die uns zugesandte Sammlung unseren innigsten Dank aussprechen. Wir hoffen, dass eine ständige wissenschaftliche Fühlungnahme mit den Geologen und Paläontologen des Balkans der Lösung vieler stratigraphischer und paläogeographischer Probleme, die bei der Erforschung der gewaltigen europäischen Binnenmeere der Tertiärzeit auftauchen, förderlich sein wird.

Geologisches Institut
der Akademie der Wissenschaften.
Leningrad.

Eingegangen
d. 7. IV. 1934.

---

* Die in der Tabelle erwähnten neuen Arten sind in unserer Arbeit „Neue Arten sarmatischer Mollusken" beschrieben.

** Wir bedienen uns hier der von uns in der Arbeit „Paläogeographie des östlichen Teiles des Sarmatischen Meeres" (erscheint im V. Bande der Abhandlungen des geologischen Instituts der Akademie der Wissenschaften der USSR) vorgeschlagenen Nomenklatur.

*ЗООЛОГИЯ*

А. Ф. ГУБИН

# ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПЧЕЛОВОДСТВА ПО СССР И КЛИМАТ

*(Представлено академиком А. А. Рихтером 3 IV 1934)*

Современное распределение пчеловодства по Союзу ССР особенно наглядно может быть продемонстрировано путем рассмотрения карты пчеловодных районов СССР, составленной мною при ближайшей помощи Г. И. Ромашова.

Для составления этой карты мы воспользовались следующими материалами: 1) данными о пчеловодстве за 1926 г., приведенными в статье А. И. Шевелева „Современное состояние пчеловодства в СССР", Статистическое обозрение за 1927 г., № 8; 2) теми же данными, но более детализированными, по районам и по выборке, сделанной и переданной нам И. А. Титовым; 3) результатами десятипроцентного выборочного обследования Сибирского края в 1927 г., по справке планкомиссии о пчеловодном хозяйстве Автономной Ойратской области, приложенной к работе Н. А. Петрова — „Очерк Ойратского пчеловодства", 4) отчетом правления Дальпчелсоюза за 1925—1926 гг., Хабаровск, 1927, изд. Дальпчелсоюза; 5) контрольными цифрами Союзплодоовощи на 1930 г., составленным по данным ЦСУ, НКЗ РСФСР, Союзплодоовощи и Пчеловодсоюза; 6) материалами по изучению естественно-исторических и климатических условий пчеловодства в Средней Азии, опубликованных И. Мирошниченко в журнале Пчел. дело за 1928 г.; 7) сведениями о количестве ульев по округам, по данным выборочного обследования ЦСУ РСФСР весной 1929 г. представленным нам И. А. Титовым.

На карте пчеловодства СССР каждая точка соответствует 1000 семей пчел, причем в районах наиболее густо населенных пчелами точки сливаются вместе. Общий взгляд на карту обнаруживает существование 6 основных районов сильно развитого пчеловодства, а именно:

1) Юг Дальневосточного края, с наиболее значительным числом пчел во Владивостокском округе.

2) Бийский, Кузнецкий, Барнаульский, Рубцовский, Новосибирский, Ачинский и Томский районы Сибкрая, Автономная Ойратская область и северо-восточная часть Казакстана.

3) Кубанский, Армавирский, Черноморский и Терский округа Северокавказского края и Автономная Черкасско-Адыгейская область.

4) Среднеазиатские республики — Казакстан, Киргизстан и Узбекистан.

5) Украинская ССР и Центрально-черноземная область.

6) Татарская АССР, Башкирская АССР, Чувашская АССР, Марийская автономная область, Вотская автономная область и юго-западная часть Уральской области.

Кроме того более или менее равномерное распределение пчел имеется по территории:

7) Области РСФСР — Московская, Западная, Ленинградская, Ивановская-промышленная с прилегающими к ней Белорусской ССР, Горьковским, Средне- и Нижневолжским краями.

Существование на территории Советского Союза 6 районов наиболее сильно развитого пчеловодства представляет несомненно значитель-

ный интерес, особенно при сопоставлении с климатическими особенностями различных районов СССР. Температурные условия и осадки оказывают решающее влияние на распространение пчеловодства.

На климатической карте СССР (см. карту на стр. 433) белыми кружками от 1 до 6 мы отметили центры районов наибольшего распространения пчеловодства. При рассмотрении карты обнаруживается теснейшая связь, существующая между распространенностью пчел и осадками. Сопоставляя поочередно положение пчеловодных районов, начиная с 1-го до 6-го, видно, что все они связаны с районами значительных осадков. Это объ-

ясняется, видимо, следующим: нектаровыделение у растений происходит достаточно интенсивно лишь при достаточной влажности воздуха и почвы. Недостаток влаги должен самым резким образом сказываться поэтому на нектарности растений и уже теоретически следовало ожидать уменьшения количества пчел в районах пониженных осадков. Большое значение, конечно, имеет распределение осадков по сезону, что при детализации вопроса о связи пчеловодства с осадками должно быть также учтено.

Из сопоставления карты пчеловодства и карты осадков можно видеть, что районы наиболее развитого пчеловодства совпадают с местностями, имеющими от 500 м годовых осадков и выше. При этом центры пчеловодных районов (за исключением Дальневосточного края) не совпадают точно с центральными частями районов высоких осадков и обнаруживают тяготение к границам высоких и низких осадков, что может быть объяснено тем, что продолжительное ненастье также не благоприятствует пчеловодству, как и засуха. Кроме того, карты показывают, что пчеловодство имеет значительное распространение также и в ряде местностей с количеством осадков от 300 до 500 мм, как например, Крым, юг Украины, сев. районы Сев. Кавказа, Средняя Волга и другие районы, причем, громадная часть территории СССР с этим количеством осадков пока еще очень слабо заселена пчелами.

Температурные условия местности оказывают на развитие пчеловодства также немалое влияние: продолжительный зимний период способствует развитию болезней и гибели пчел на зимовке. Короткое лето сокращает теплый период года, необходимый для развития и усиления пчелиных семей и их размножения. Нектарность растений также теснейшим образом связана с теплом при условии достаточного количества влаги. Заслуживает быть отмеченным, что местности, в которых реки находятся в замерзшем состоянии более 180 дней в году, почти не имеют пчел. Отсюда еще не нужно делать вывода, что эти местности непригодны

для пчеловодства и принимать показанную на карте изолинию замерзаемости рек за границу возможного распространения пчеловодства. Это отдельный вопрос, который нужно разрешать, если потребуется, опытным путем. Северные районы отличаются большим количеством хвойных лесов, дающих пчелам сбор так называемого падевого меда, что может быть и вызывает уменьшение численности ульев с продвижением на север, так как зимовка пчел на таком меде проходит очень плохо.

Сопоставляя центры развития пчеловодства с картами плотности населения Союза, можно видеть, что эти два явления в некоторых случаях не налегают друг на друга. Отсюда следует, что скопление пчел в данной местности нельзя объяснить только плотностью населения данной местности. Имеющийся небольшой статистический материал показывает, что районы сильно развитого пчеловодства в то же время дают высокие медосборы.

Таким образом, наблюдаемая нами картина распределения пчел есть результат разведения человеком пчелы преимущественно в таких районах, где она, будучи, как известно, животным пока не вполне одомашненным и сильно зависящим от медоносной флоры и природных условий, дает наибольший экономический эффект.

Лаборатория экологии Института зоологии
Московского государственного университета.

Поступило
8 IV 1934.

# THE DISTRIBUTION OF BEE-KEEPING IN THE USSR AS RELATED TO CLIMATE

By A. GUBIN

(*Communicated by A. Richter, Member of the Academy, 3. IV. 1934*)

The present-day distribution of bee-keeping in the USSR can be shown best by a study of the bee-keeping regions of the USSR on the map which i have drawn up with the assistance of G. Romašov and which is based on various statistical data on bee-keeping in the years 1926—1930 (see p. 432).

On the map of the distribution of bee-keeping in the USSR every dot corresponds to 1000 bee colonies. A glance at the map shows that there are 6 principal areas where apiculture is widely spread. These areas are:

1) The southern part of the Far East Province, the number of bees being greatest in the Vladivostok District.

2) The Biysk, Kuznetsk, Barnaul, Rubtsovsk, Novosibirsk, Achinsk, and Tomsk districts of Siberia, the Autonomous Oirat Province, and the north-eastern part of Kazakstan.

3) The Kuban, Armavir, Black Sea and Terek Districts of the North Caucasus Region, and the Autonomous Chercassy-Adyguei Province.

4) The republics of Middle Asia: Kazakstan, Kirghizstan, and Uzbekistan.

5) The Ukrainian Soviet Socialist Republic and the Central Chernozem Province.

6) The Tartar, Bashkir, Chuvash Autonomous Republics, the Mariyskaya and Votskaya Autonomous Provinces, and the south-western part of the Ural Province.

Besides this bees are more or less uniformly distributed over the following areas of the USSR:

7) She Moscow, Western, Leningrad, and Ivanovo-Voznesensk Provinces with the adjoining Soviet Socialist Republic of White Russia and the Gorki, Middle and Upper Volga Provinces.

The existence of 6 areas with a considerable development of apiculture, on the territorry of the Soviet Union, is certainly of great interest, especially when examined in connexion with the climatic peculiarities of the different parts of the USSR. Temperature conditions and atmospheric precipitations likewise have a decisive influence on the extension of apiculture.

On the climatic map of the USSR (see p. 433) we have marked the centres of the regions with a maximum extension of bee-keeping by white dots from 1 to 6. An examination of this map shows that there exists a very close relationship between the distribution of the bees and atmospheric precipitations. If a comparison be made of the location of the apicultural regions from the 1st to the 6th successively, it will be seen that they all belong to those with considerable atmospheric precipitation. The explanation in this case seems to be that an intense nectar secretion takes place in plants if there is a sufficiant quantity of moisture in the air and in the soil. Therefore, a lack of moisture must tell very strongly on the quantity of nectar in the plants, and for this reason, even theoretically

a decrease in the quantity of bees is to be expected in the regions with a small atmospheric precipitation. Of course, the seasonal distribution of precipitation is of great importance and must also be taken into consideration, while subjecting to a closer analysis the relationship between apiculture and atmospheric precipitations.

It can be seen from a comparison of the map of apiculture with that of atmospheric precipitations that the regions where bee-keeping thrives most coincide with the localities where the yearly atmospheric precipitation is 500 mm or more. The centres of the bee-keeping areas (with the exception of the Far East Province), however, do not coincide exactly with the central parts of the regions of a high atmospheric precipitation and seem to be connected with the transition zone between high and low precipitation. This can be accounted for by the fact that persistent bad weather is as unfavourable to bee-keeping as drought. The map shows also that bee-keeping is widely spread in numerous localities, where the atmospheric precipitations are from 300 to 500 mm, as for instance the Crimea, Southern Ukraine, the northern districts of the North Caucasus, the Middle Volga, and other regions, though many parts of the USSR territory with same quantity of yearly precipitations, are as yet but scantily populated by bees.

The temperature conditions in a given locality have also no small influence on the apiculture: a long winter period contributes to the spread of diseases aed leads to a loss of colonies. A short summer shortens the warm period of the year required for the growth and strengthening of bee colonies and for their multiplication. The nature and the quantity of nectar in plants is likewise closely connected with heat, provided there is a sufficient quantity of moisture. It is worth noting that in the localities where the rivers remain frozen for more than 180 days a year, there are scarcely any bees. It must not however be inferred that such localities are absolutely unfit for bee-keeping, and we must not regard the isoline of the freezing rivers on the map as the limit of the possible distribution of apiculture. That is a special problem, which, if necessary, will have to be solved experimentally.

The northern regions are distinguished by great territories covered with coniferous forests which furnish the bees with a yield of the so-called dew. This may be the reason why going northward there is a decrease in the number of colonies, as the wintering of bee colonies with stores of honey dew is very unsatisfactory.

If the centres of development of apiculture are compared with the maps representing the density of human population in the USSR, it may be seen that these two phenomena in some cases do not coincide; it follow that the concentration of bees in a given locality cannot solely be attributed to the density of human population there. The small amount of available statistical data on the honey produced per hive in different localities show that the regions where apiculture is widely spread are also those which yield the greatest honey production per colony.

Thus the distribution of the bees is a result of a preferential keeping and breeding of bees by man particularly in those regions where the bee, so far not a completely domesticated animal and still dependent in a great measure upon natural conditions, yields the largest economic result.

Laboratory of Oecology
of the Institute of Zoology
of the Moscow State University.

Received
3.IV.1934.

*ЗООЛОГИЯ*

Г. У. ЛИНДБЕРГ

# ОПИСАНИЕ НОВОГО РОДА И ВИДА *GOBIODONELLA MACROPS* (*GOBIIDAE, PISCES*) ИЗ МИСАКИ, ЯПОНИЯ

(*Представлено академиком С. А. Зерновым 10 IV 1934*)

Среди сборов В. Рожковского, произведенных в Японии в 1917 г., в необработанной коллекции Зоологического института Академии Наук имеется два экземпляра рыбок из семейства *Gobiidae*, собранных Рожковским в Мисаки 23 VIII 1917 г. и описываемых ниже как тип нового рода и вида.

## Gobiodonella n. gen.

Тело слегка удлиненное, сжатое с боков, голое. Голова не очень большая, но высокая и широкая; длина головы немного больше ее ширины и высоты; высота головы несколько больше ее ширины. Рот большой, косой или почти вертикальный, полуверхний, с выступающей вперед нижней челюстью. Зубы простые, в один ряд на верхней челюсти, в два ряда на нижней; во внутреннем ряду нижней челюсти на каждой стороне имеется по 3—4 редко посаженных клыковидных зуба с изогну-

Фиг. 1. — Fig. 1. *Gobiodonella macrops* n. gen. et sp.

тыми заостренными вершинками. Язык закругленный. Жаберные отверстия широкие, слегка продолжены снизу головы вперед и прикреплены к межжаберному промежутку на вертикали конца praeoperculum; межжаберный промежуток умеренный. Брюшные плавники обычного типа, широкие, умеренной длины, немного короче головы, сращены вместе и прикреплены к телу только своим основанием. Хвостовой и все другие плавники закругленные; хвостовой плавник короче головы, грудные же такой же длины как и голова. Лучей жаберной перепонки 4. Как на голове, так и на теле и вдоль боковой линии значительное количество мелких генипор, расположение которых видно на рисунке. Слизистых каналов на голове нет.

Этот род, характерный отсутствием чешуи на теле, близок к другим родам семейства *Gobiidae*, имеющим голое теле (*Gobiodon* и др.), но хорошо отличается от них более удлиненным телом, формой головы и плавников,

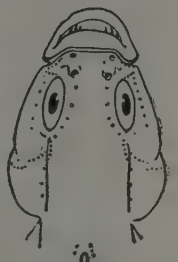
характером зубов, жаберными отверстиями, числом лучей в плавниках, характером генипор в боковой линии и на голове и рядом других признаков. Тип — *Gobiodonella macrops* n. sp.

**Gobiodonella macrops n. sp.**

Местонахождение. Мисаки, 23 VIII 1917 г., В. Рожковский — 2 экземпляра.

*D* VI—VII I 10, *A* I 6—7, *P* 17, *C* 5 + 12 + 5.

Тело слегка удлиненное, сжатое с боков, голое; наибольшая высота тела несколько меньше или почти равна длине головы, 3.4 в длине тела без *C*, 1.08 в длине головы; высота хвостового стебля 1.7—1.8 той же длины; ширина или точнее толщина тела 2.1—2.3 в длине головы и 1.7 в ее ширине. Голова не очень большая, 3.1—3.2 в длине тела без *C*, но относительно высокая (1.1—1.3 в длине головы) и широкая (1.2—1.3 в той же длине). Щеки заметно взлуты. Рот умеренной величины, косой, почти полуверхний; нижняя челюсть заметно выступает вперед; задний конец верхнечелюстной слегка заходит на передний край глаза. Губы довольно мясистые; все зубы простые; на верхней челюсти один ряд относительно крупных, особенно в передней части, заостренных клыкообразных зубов, довольно редко посаженных друг от друга; на нижней челюсти зубы в два ряда, передний ряд из мелких зубчиков, внутренний же ряд из острых редко посаженных клыкообразных зубов, из которых 3—4 зуба, расположенных недалеко от симфизиса, значительно увеличены и имеют характер клыков, что хорошо видно на рисунке; необходимо отметить, что зубы на верхней челюсти, при рассматривании их в бинокуляр при увеличении в 60 раз, сидят не вдоль одной узкой линии; основания зубов довольно широко отставлены друг от друга не только в продольном направлении, но и в поперечном; принять это расположение за два совершенно самостоятельных ряда нельзя. Глаза довольно большие, овальной формы; продольный диаметр глаза 3.3—3.4 раза в длине головы, вертикальный значительно меньше и содержится в длине головы 4.1—4.3 раза. Длина рыла равна продольному диаметру глаза. Две пары сильно развитых ноздрей, далеко отставленных друг от друга, как то видно на рисунке.



Фиг. 2. — Fig. 2. *Gobiodonella macrops* n. gen. et sp.

Все плавники закругленной формы, довольно большие. Спинные плавники соприкасаются своими основаниями. Лучи первого спинного одеты толстой кожей и поэтому производят впечатление сильно утолщенных; первый луч II *D* сходен по форме с лучами I *D*, остальные лучи разветвленные. Лучи анального плавника сходны с лучами II *D*, но сам плавник и по числу лучей и по размеру меньше II *D*; анальный плавник будучи пригнут достает до хвостового. Брюшные плавники значительной величины, хорошо слиты вместе, образуя впереди несколько приподнятый воротничек, с ровными краями, без каких-либо вырезок или лопастинок; длина брюшного диска немного меньше длины головы (1.1 раза в ее длине). Грудные плавники большие, по длине превышая длину головы, почти достигают вертикали начала анального плавника. Хвостовой плавник относительно короткий, немного меньше длины головы и очень широкий; ширина или вернее высота его значительно превосходит его длину (1.4 раза).

| | | мм | Кратное | мм | Кратное |
|---|---|---|---|---|---|
| | Вся длина тела<br>Total length of body | 29.1 | | 29.8 | |
| | Длина тела без *C*<br>Length of body without *C* | 22.7 | | 23.4 | |
| В длине тела без *C*<br>In length of body without *C* | Длина головы<br>Length of head | 7.3 | 3.1 | 7.4 | 3.2 |
| | Наибольшая высота тела<br>Greatest depth of body | 6.7 | 3.4 | 7.0 | 3.35 |
| | Длина грудного плавника<br>Length of pectoral fin | 7.7 | 2.95 | 7.5 | 3.1 |
| | Длина брюшного плавника<br>Length of ventral fin | 6.5 | 3.47 | 6.5 | 3.6 |
| | Длина основания *D* I<br>Length of base *D* I | 4.9 | 4.6 | 5.1 | 4.6 |
| | Длина основания *D* II<br>Length of base *D* II | 6.0 | 3.8 | 6.3 | 3.7 |
| | Длина основания *A*<br>Length of base *A* | 3.7 | 6.2 | 3.5 | 6.7 |
| | Длина хвостового плавника<br>Length of *C* | 6.4 | 3.6 | 6.4 | 3.7 |
| В длине головы<br>In length of head | Наибольшая высота тела<br>Greatest depth of body | 6.7 | 1.08 | 7.0 | 1.06 |
| | Наибольшая ширина головы<br>Greatest breadth of head | 5.5 | 1.34 | 6.1 | 1.22 |
| | Наибольшая высота головы<br>Greatest depth of head | 5.6 | 1.31 | 6.6 | 1.13 |
| | Наибольшая ширина тела<br>Greatest breadth of body | 3.2 | 2.30 | 3.5 | 2.13 |
| | Длина рыла<br>Length of snout | 2.2 | 3.35 | 2.2 | 3.39 |
| | Продольный диаметр глаза<br>Longitudinal diameter of eye | 2.2 | 3.35 | 2.2 | 3.39 |
| | Вертикальный диаметр глаза<br>Vertical diameter of eye | 1.7 | 4.30 | 1.8 | 4.12 |
| | Длина брюшного плавника<br>Length of ventral fin | 6.5 | 1.13 | 6.5 | 1.14 |
| | Длина основания *D* I<br>Length of base *D* I | 4.9 | 1.50 | 5.1 | 1.46 |
| | Длина основания *D* II<br>Length of base *D* II | 6.0 | 1.23 | 6.3 | 1.18 |
| | Длина основания *A*<br>Length of base *A* | 3.7 | 1.98 | 3.5 | 2.12 |
| | Длина хвостового плавника<br>Length of *C* | 6.4 | 1.15 | 6.4 | 1.16 |
| | Длина верхней челюсти<br>Length of maxilla | 2.8 | 2.62 | 2.8 | 2.65 |

*(Продолжение)*

| | | мм | Кратное | мм | Кратное |
|---|---|---|---|---|---|
| В длине головы In length of head | Длина нижней челюсти . . . . . Length of mandible | 3.3 | 2.23 | 3.3 | 2.35 |
| | Длина хвостового стебля . . . . . Length of caudal peduncle | 4.6 | 1.60 | 4.8 | 1.55 |
| | Высота хвостового стебля . . . . . Depth of caudal peduncle | 4.1 | 1.80 | 4.4 | 1.69 |
| | Межглазничное пространство . . . . . Interorbital space | 1.8 | 4.1 | 2.0 | 3.7 |
| | Наибольший луч *D* I . . . . . Longest dorsal spine | 3.9 | 1.87 | 4.3 | 1.73 |
| | Наибольший луч *D* II . . . . . Longest dorsal ray | 5.3 | 1.38 | 5.2 | 1.43 |
| | Наибольший луч *A* . . . . . Longest anal ray | 5.4 | 1.36 | 5.4 | 1.37 |

Тело покрыто довольно толстой кожей, совершенно голое. Вдоль боков тела на месте боковой линии мелкие поры, располагающиеся примерно по 2 по 3, то в вертикальном направлении, в большинстве случаев, то в горизонтальном, что бывает реже; если принять эти поры за поры боковой линии, рудиментами которых они несомненно и являются, то можно насчитать примерно 22 группки таких пор вдоль бока тела. Подобного же типа поры встречаются у основания хвостового плавника, на самом плавнике и в передней части тела, между I *D* и *P*.

Голова также голая и также довольно густо покрыта генипорами, сходными или несколько большими по величине, чем на теле. Генипоры на голове образуют довольно правильные ряды, расположение каковых хорошо видно на рисунке. Из пор, которых не видно на рисунке, необходимо отметить одну большую пору в центре основания брюшных плавников.

Длина экземпляров, послуживших типами, 29.1—29.8 мм. Измерения в миллиметрах и кратные отношения приведены в прилагаемой таблице.

Зоологический институт
Академии Наук.
Ленинград.

Поступило
10 IV 1934.

# DESCRIPTION OF A NEW GENUS AND SPECIES *GOBIODONELLA MACROPS* (*GOBIIDAE, PISCES*) FROM MISAKI, JAPAN

By G. LINDBERG

(*Communicated by S. Zernov, Member of the Academy, 10. IV. 1934*)

## Gobiodonella n. gen.

Body rather oblong, compressed, naked, covered with a thick skin. Head comparatively robust but not large and high; length of head a little greater than its depth and breadth; depth of head a little greater than its breadth. Mouth not very large, oblique, semivertical, nearly superior; lower jaw sligthly prominent. Teeth simple, in one row in the upper jaw, and in two in the lower one; on both sides of the symphysis of the lower jaw there are usually 3—4 canines with curved pointed tips; some enlarged teeth opposite them in the upper jaw. Tongue rounded, gill openings wide, sligthly prolonged forward below; isthmus moderate. Ventral fins broad, united, attached to the belly only at their base, of moderate length, nearly equal to the length of the head. Branchiostegals four. Very numerous small genipores shown in the figure on the head and on the body as well as along the lateral line; no mucous canals on the head.

*Gobiodonella* is somewhat related to other genera with naked body (*Gobiodon*, etc.), but very well distinguished by its oblong body, its head being larger than high, its robust teeth, wider gill openings, etc.

Type — *Gobiodonella macrops* n. sp.

## Gobiodonella macrops n. sp.

Type from Misaki (Japan), 23 VIII 1917, W. Rožkovskij — 2 specimens.

*D* VI—VII 1 10, *A* I 6—7, *P* 17, *C* 5 + 12 + 5.

Body oblong; depth of body 3.4 in its length without *C*. Length of head a little more than depth of body or nearly equals it, 3.1—3.2 in length of body without *C*; a little longer than its height and breadth. Mouth moderate, oblique. Teeth simple, in one row in the upper jaw and in two rows in the lower one; some of them canines. Eye comparatively large; longitudinal diameter of eye, being greater than the verctial one, equals the length of snout.

Body naked, covered with a thick skin. 22 double or triple small pores along the sides of body. Similar pores on the base of the caudal and between the base of I *D* and the upper edge of pectoral fin. Head naked, covered with many rows of genipores, which are shown in the figure. A large pore at the base of ventral fins. No mucous canals on the head. Colour of body, head, and fins in alcohol uniformly yellow.

Length of the type specimens 29.1—29.8 mm. Measurements in millimeters and proportions of the body are shown in the table (p. 438—439).

Zoological Institute
of the Academy of Sciences.
Leningrad.

Received
10. IV. 1934.

## ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

1. В „Докладах" помещаются предварительные сообщения или статьи-конспекты научных работников СССР, содержащие в краткой форме наиболее существенные результаты их работы в области математики, естествознания и теоретической техники

2. Объем статьи не должен превышать 10 000 печ. знаков.

3. Статьи направляются в редакцию „Докладов" непосредственно или через действительных членов Академии Наук.

4. Статьи принимаются к напечатанию Редакционной коллегией с отзывом действительных членов Академии Наук по специальности. Статьи членов-корреспондентов Академии Наук, наравне со статьями действительных членов Академии Наук, направляются в Редакционную коллегию непосредственно без отзыва действительных членов Академии Наук.

5. Каждая статья печатается на русском и на одном из иностранных языков, французском, английском или немецком. Автор должен представить вместе с русским текстом статьи ее перевод или резюме на одном из указанных иностранных языков.

6. Объем перевода не должен превышать 10 000 печ. знаков, резюме — не более 3 000 печ. знаков.

7. Цитируемая литература должна быть автором указываема не в подстрочных примечаниях, а в конце статьи общим списком с обозначением в тексте статьи порядковой цифрой ссылки на цитируемую работу.

8. В конце статьи автором должны быть обозначены на русском и иностранном языках название и местонахождение научного учреждения, в котором произведена работа.

9. Иллюстрации в „Докладах" помещаются лишь в исключительных случаях

10. Статьи должны быть доставляемы в совершенно готовом к печати виде (переписанными на машинке на одной стороне листа, через два переката).

11. В виду срочности издания корректуры статей авторам не посылаются.

12. Автор получает бесплатно 50 отдельных оттисков своей статьи.

---

Редакционная Коллегия просит действительных членов Академии Наук при направлении статей в „Доклады" для напечатания указывать на статьях дату их получения от авторов.

---

Напечатано по распоряжению Академии Наук СССР

1 июня 1934 г.

Непременный секретарь академик *В. Волин*

Редакционная коллегия: академик А. А. Борисяк
академик С. И. Вавилов
академик А. А. Рихтер

Ответственный редактор академик-секретарь ОМЕН А. А. Борисяк

Редактор издания И. М. Эйзен. — Технический редактор М. И. Стеблин-Каменский

Сдано в набор 23 мая 1934 г. — Подписано к печати 31 мая 1934 г.

48 стр. (893—440)

Формат бум. 72 × 110 см. — 3 печ. л. — 51 840 печ. зн. в л. Тираж 3000 + 175

Ленгорлит № 9916. — АНИ № 349. — Заказ № 3175

Типография Академии Наук СССР. В. О., 9 линия, 12

СКЛАД
1 р.
АКАДЕМКНИГА

Цена 2 руб.

## *ПРИНИМАЕТСЯ ПОДПИСКА*

НА

# „ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК СССР“

(НОВАЯ СЕРИЯ)

с 1 июля 1934 г. по 1 января 1935 г.

Подписная цена на 6 месяцев (18 выпусков) **27 руб.**

**«ДОКЛАДЫ» выходят ежедекадно (1, 11 и 21 каждого мес.)**

---

**Подписку и деньги направлять Сектору распространения Издательства Академии Наук Ленинград 53, В. О., Тучкова наб., 2, или сдавать доверенным, снабженным специальными удостоверениями**

**ПРИЕМ ПОДПИСКИ НА „ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК СССР“**

**с 1 января по 1 июля 1934 г. прекращен**

**(весь тираж издания исчерпан)**

---

## КОМПЛЕКТЫ

ИЗДАНИЯ

# „ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК СССР“

(НОВАЯ СЕРИЯ)

## за 1933 год

Шесть выпусков — 20 печ. листов

**Цена 9 руб.**